

TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

Máster en Ciencias e Ingeniería de Materiales

**EFFECTO DE LA CORROSIÓN EN LAS PROPIEDADES
MECÁNICAS DE LOS CARBUROS CEMENTADOS EN MEDIO
ÁCIDO, NEUTRO Y BÁSICO**



Memoria

Autor: Grégoire LAURENT
Director: Gemma Fargas
Convocatoria: Febrero 2018

Resumen

Los carburos cementados o “metales duros” son compuestos cerámico-metal donde se combina la dureza de la fase cerámica con la tenacidad del ligante metálico. Desde su aparición, su utilización ha ido incrementando debido a la excelente combinación de las propiedades que presenta: elevada dureza, notable resistencia al desgaste y tenacidad a la fractura. Por este motivo, se encuentran sobre todo en el sector de las herramientas (67% de la producción), en la minería, e industria de la construcción. Las propiedades de los carburos cementados son consecuencia de su composición y la proporción de fase cerámica (carburos) y fase metálica (ligante).

Durante la vida en servicio, los metales duros están sujetos a fenómenos de choque térmico, fatiga por contacto y corrosión que deterioran fuertemente sus propiedades mecánicas. La corrosión provoca un deterioramiento de la microestructura debido a la reacción química con el medio, que puede afectar al ligante y/o al carburo en función del pH. En la literatura existen por una parte numerosos estudios relacionados con el comportamiento electroquímico del material, por otro lado, se encuentran trabajos que analizan las propiedades mecánicas de este tipo de materiales. Sin embargo, existe muy poca información en relación al efecto de la corrosión en la microestructura y como este fenómeno influye en las propiedades mecánicas. En este sentido en el presente proyecto se pretende inducir corrosión de forma controlada en diferentes calidades de carburo cementado, con distinto ligante y tamaño de grano del carburo, y posteriormente realizar ensayos de flexión con el fin de evaluar el efecto producido en comparación al material sin corroer. Los medios estudiados en el presente trabajo son medio ácido (HCl), medio básico (NaOH) y medio neutro (agua desionizada), en el que también se analizará el efecto de los iones (NaCl y Na₂SO₄).

Los resultados ponen de manifiesto que la velocidad de corrosión era menor en medio básico, en el que no se aprecia diferencia de comportamiento entre las distintas calidades de metal duro estudiadas. Por el contrario, el medio ácido es que provoca las velocidades de corrosión más elevadas, especialmente para las calidades con cobalto independientemente del tamaño de grano. El daño introducido por corrosión en medio ácido provoca una fuerte pérdida de la resistencia a flexión para todas las calidades estudiadas. En medio neutro y básico, la calidad con un tamaño de grano ultrafino resultó ser la que mayor pérdida de resistencia sufrió.

Abstract

Cemented carbides, also called “hard metals”, are ceramic-metal composites which combine the hardness of carbides with the tenacity of the binder. Since the discovery of such material, the use never stopped to increase because of the excellent properties they provide, such as great hardness, good wear resistance, and fractural tenacity. For these reasons, those materials are widely used in metal cutting tools field (67% of production), mining field, wood manufacturing, and building industry. The cemented carbides properties are the consequences of their composition and proportion of ceramic phase (carbides), and the metallic phase (binder).

During their service life, hard metals are subjected to different phenomenon, like contact and corrosion fatigue which decrease the mechanical properties. Corrosion leads to microstructure degradations caused by chemical reactions with the environment, which can affect the binder or the carbides depending on the pH values. On the one hand, many studies in the literature connect the electrochemical behaviour of the material. On the other hand, the mechanical properties of this material are usually analysed. However, very few research are being conducted into the effect(s) of corrosion on the microstructure, and how it affects the mechanical properties. Which is why in this work, different commercial qualities of cemented carbides were submitted to induced corrosion, with different binder and grain size. Flexural tests were then realized in order to evaluate the induced effect, and allowing a comparison with the not corroded material. The environment study in this project are an acid medium (HCl), neutral media (NaCl, Na₂SO₄ and deionized water), and a basic medium.

The results showed that the corrosion rate is weaker in basic medium, and that there is no difference in terms of behaviour between the different qualities of cemented carbides. Conversely, the acid medium was the one that caused the highest corrosion rate, especially for qualities containing cobalt in the binder phase independently to the grain size. The damages induced by corrosion in the acid medium led to a high loss in flexural resistance for all the studied samples. In neutral and basic media, the quality with an ultrafine grain size was the one which suffered the most loss concerning the flexural resistance.

Agradecimientos

Agradezco en primer lugar a mi tutora, Gemma Fargas, por haberme ofrecido este trabajo y por haber confiado en mí, lo que me permitió trabajar en buenas condiciones. Quiero también agradecer a Fernando Garcia y Trifon Trifonov que me aprendieron como utilizar las diferentes máquinas de caracterización. Gracias también a Izaac Lopez por su ayuda con las imágenes de SEM y Miguel por los ensayos de flexión. Además, gracias a Elaine Armelin que me permitió hacer los ensayos electroquímicos. Por fin, quiero agradecer y desear suerte a Yafeng Zheng, el PhD con quien he trabajado durante este semestre y que va a seguir mi trabajo.

ÍNDICE

Resumen	I
Abstract.....	III
Agradecimientos	V
1. Introducción	1
1.1. Objetivos.....	1
2. Estado del arte.....	2
2.1. Carburos cementados.....	2
2.1.1. Definición	2
2.1.2. Microestructura.....	2
2.1.3. Producción	6
2.1.4. Propiedades	8
2.2. Corrosión	13
2.2.1. Corrosión y oxidación de los carburos cementados.....	13
2.2.2. Impacto de la corrosión	15
2.3. Mecanismo de fractura.....	15
2.3.1. Materiales frágiles.....	15
2.3.2. Soluciones para los carburos cementados	16
3. Método experimental	17
3.1. Material	17
3.1.1. Calidades	17
3.1.2. Preparación de muestras	17
3.2. Medio corrosivo.....	18
3.3. Proceso experimental.....	18
3.3.1. Determinación de la densidad	18
3.3.2. Ensayos de corrosión por inmersión	19
3.3.3. Ensayos electroquímicos	20
3.3.4. Ensayos de flexión 4 puntos.....	23
3.3.5. Ensayos de contacto	24
4. Resultados	25
4.1. Densidad	25
4.2. Ensayos de inmersión	25
4.2.1. Resultados en función del medio	25
4.2.2. Resultados en función de las muestras	29

4.3. Ensayos electroquímicos	32
4.3.1. En función de los medios	32
4.3.2. 4.3.2. En función de las calidades.	37
4.4. Ensayos de flexión cuatro puntos	38
4.5. Superficie de fractura	40
4.5.1. Consecuencia del tamaño de grano.....	40
4.5.2. Comparación con el medio ácido (HCl) y el medio salino (NaCl).....	41
4.5.3. La contribución del níquel en el ligante.....	42
4.5.4. Defectos	43
4.5.5. El porcentaje de ligante.....	43
4.6. Ensayos de contacto.....	43
5. Conclusión	45
6. Presupuesto del proyecto	46
7. Bibliografía	48

1. Introducción

1.1. Objetivos

En el proyecto presente, tres objetivos han estado establecidos:

- Evaluar el comportamiento a corrosión de carburos cementados con dos tipos de ligante (Co, Ni) y tamaños de carburos (ultra fino, medio y grueso). Los medios de corrosión estudiados son: medio ácido (HCl 0,1M), medio neutro (NaCl 0,1M; Na₂SO₄ 0,1M; agua desionizada) y medio básico (NaOH 0,1M). Por ello se van a realizar ensayos electroquímicos y de inmersión a temperatura ambiente.
- Determinar la pérdida de resistencia a flexión debida al daño inducido por corrosión para las distintas calidades de carburos cementados y para todos los medios estudiados. Además, se va a analizar la superficie de fractura mediante microscopia electrónica de barrido.
- Estudiar el efecto del medio salino (NaCl 0,1M) en la respuesta a ensayos de contacto monotónicos para las diferentes calidades de carburos cementados.

2. Estado del arte

2.1. Carburos cementados

2.1.1. Definición

Los carburos cementados o metales duros están compuestos de dos fases principales, la fase cerámica generalmente el carburo de tungsteno (WC) y la fase de ligante metálico usualmente el cobalto (Co). Estos materiales son interesantes por sus propiedades mecánicas únicas. En efecto, tienen una dureza muy elevada, una buena resistencia al desgaste y una alta tenacidad de fractura del metal.

Los primeros carburos cementados nacieron de la idea de encontrar una alternativa al diamante que es muy caro. Los primeros aparecieron en los años 1920 en Alemania durante la primera guerra mundial. Estaban compuestos de carburos de tungsteno y de un ligante de cobalto (6%wt). El primer carburo cementado fue comercializado en 1927 con el nombre “Widia” [1] que puede traducirse por “como diamante” en comparación con su dureza parecida a la del diamante. Luego, muchos países como EE. UU o Suecia empezaron a trabajar sobre los carburos cementados. Ahora, muchas investigaciones han sido realizadas sobre estos materiales para mejorarlos, por ejemplo, añadiendo otros metales como níquel, cromo, molibdeno y muchos otros. También los carburos de tungsteno han sido sustituidos totalmente o parcialmente. Hoy, existe innumerables metales duros. [1]

2.1.2. Microestructura

2.1.2.1. Fases presentes en el material

En el caso más sencillo de los WC-Co, la microestructura se compone de dos fases α y β que son respectivamente la fase cerámica (WC) y la fase metálica (ligante Co). El carburo de tungsteno (Wc), la fase dura del material, y el cobalto, la fase ligante forman la estructura básica del carburo cementado. Sin embargo, es posible añadir otros carburos como el titanio carburo (TiC) o el tantalio carburo (TaC). El objetivo de añadirlos es que puedan disolver una gran cantidad de carburo de tungsteno. Además, son también solubles. Además, la composición del ligante puede también ser compuesto con otros elementos en lugar del cobalto o mezclados con el cobalto como el níquel (Ni), el molibdeno (Mo), el hierro (Fe) y muchos más. La razón es que una mezcla puede permitir de disolver una proporción más importante de carburos, pero también mejorar las propiedades térmicas o la resistencia a la corrosión [1].

Los carburos cementados son compuestos de dos fases principales:

- La fase dura (α):

La fase dura o fase de los carburos representa entre 67% y 97% en volumen de la composición del material. El carburo de tungsteno se encuentra generalmente bajo la forma de mono carburo WC. Su estructura es red hexagonal compacta (Hcp). Los granos crecen bajo la forma bipirámide ditrigonal siguiendo las direcciones de sus caras $[0001]$, $[01\bar{1}0]$ [4].

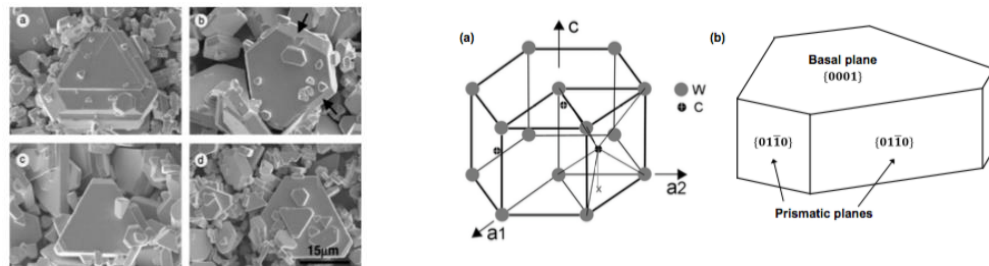


Figura 1. Imágenes de un carburo de tungsteno obtenidas mediante SEM Estructura cristalina de los carburos cementados. [2] [1]

Además, otros carburos pueden añadidos como TiC o NbC para aumentar sus propiedades mecánicas [5].

- La fase de ligante (β):

La fase de ligante la más común se compone de únicamente de cobalto para varias razones. La primera es que la cohesión entre los carburos y el cobalto son fuertes. La segunda explicación es que el proceso de sinterización es muy bien conocido y fácil de controlar porque los elementos W y C son muy solubles en el cobalto.

La estructura del cobalto de los carburos cementados es generalmente la cubica centrada en las caras mientras que el cobalto se encuentra bajo la forma red hexagonal compacta (Hcp) a temperatura ambiente. Se puede explicarlo por el hecho de que pasa de la estructura Hcp a Fcc a alta temperatura y cuando vuelve a temperatura ambiente la estructura se fija.

Sin embargo, muchos metales son utilizados en lugar y/o además del cobalto tales como, el níquel, el hierro, el cromo o el molibdeno. Cada uno tiene sus ventajas. Por ejemplo, el WC-Ni presenta una mejor resistencia a la corrosión que el WC-Co. Por el contrario, su dureza es más baja. [4]

2.1.2.2. Caracterización de la microestructura

La microestructura depende principalmente de 4 factores que son [5] [1]:

El tamaño de los granos de los carburos de tungsteno (d_{wc}) es un factor que tiene que ser controlado después de cada etapa de fabricación, cada una tiene un efecto sobre el crecimiento de los granos. Estos granos pueden desarrollarse por medio de dos diferentes formas: la amplificación o la multiplicación. Para obtener una distribución del tamaño de los granos uniforme, es importante que los polvos tengan el mismo tamaño al final de la etapa de molturación. El tamaño puede variar de aproximadamente $0,1 \mu m$ hasta $10 \mu m$ [6].

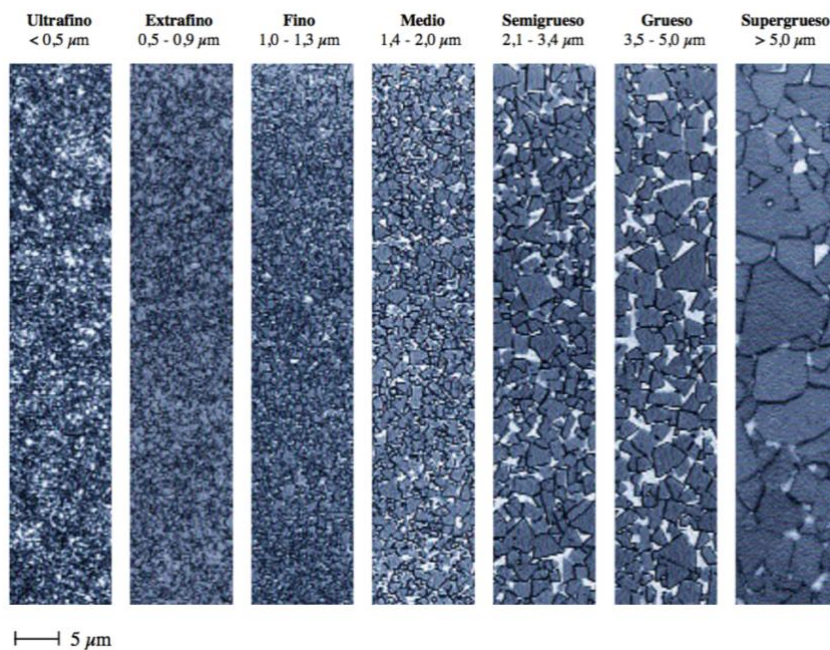


Figura 2. Microestructura de los carburos cementados WC-Co en función del tamaño de granos. [1]

- La proporción de ligante (V_{ligante}) influye sobre las propiedades mecánicas de los carburos cementados. Se encuentra generalmente en porcentaje de masa, pero puede ser convertido en porcentaje volumétrico gracias la ecuación siguiente:
- La contigüidad de los WC (C_{wc}) se define como la relación entre la superficie ocupada por las interfaces WC-WC ($N_{wc/wc}$) y la superficie de todas las interfaces ($N_{wc/wc}$ y $N_{wc-ligante}$). Para calcularla, se utiliza la ecuación siguiente:

$$C_{wc} = \frac{2 \times N_{wc-wc}}{2 \times N_{wc-wc} + N_{wc-ligante}} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde N_{wc-wc} y $N_{wc-ligante}$ son los números promedios de intercepciones entre las caras de los WC-WC y WC-Co.

Este parámetro reúne el volumen de ligante (V_{ligante}) y el tamaño de grano (d_{wc}) en un solo valor. Cuando hay una sola fase centro el material, el valor será $C_{\text{wc}}=1$ y cuando no hay contacto entre los carburos $C_{\text{wc}}=0$. Es decir que más el valor C_{wc} es cerca de 1 más el material tendría una dureza grande pero también una resistencia a la flexión más baja. Existe una teoría que dice que cuando el volumen de cobalto está comprendido entre 5% y 35%, la relación entre V_{ligante} y C_{wc} es la siguiente:

$$C_{\text{wc}} = 0,2 (V_{\text{ligante}})^{(0,45-1)} \quad (\text{Ec. 2})$$

Entonces, se puede obtener un gráfico de la contigüidad en función del porcentaje de cobalto. [2]

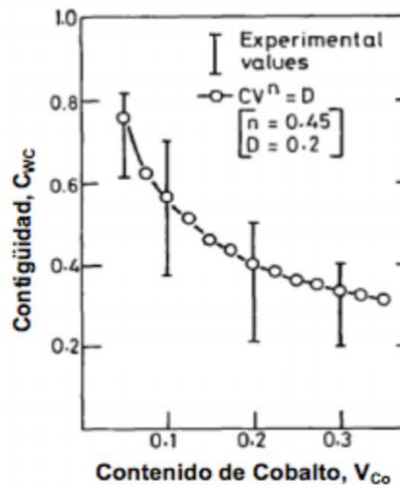


Figura 3. Contigüidad en función del contenido de cobalto [2].

- El recorrido libre medio de cobalto (λ_{co}). [1]

El recorrido libre medio representa el tamaño de las regiones de cobalto en los carburos cementados. Este parámetro permite caracterizar la geometría del ligante. Con los compuestos homogéneos, la ecuación para determinar el recorrido libre medio de cobalto o más generalmente de ligante es la siguiente:

$$\frac{\lambda_{\text{co}}}{V_{\text{co}}} = \frac{d_{\text{wc}}}{V_{\text{wc}}} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde V_{wc} y V_{ligante} son respectivamente el volumen de WC y de ligante en el compuesto y d_{wc} el tamaño de los granos de WC. Sin embargo, si una fase está predominante la ecuación es la siguiente:

$$\lambda_{co} = \frac{1}{1-C_{wc}} \frac{V_{co}}{V_{wc}} d_{wc} \quad (\text{Ec. 3})$$

2.1.3. Producción

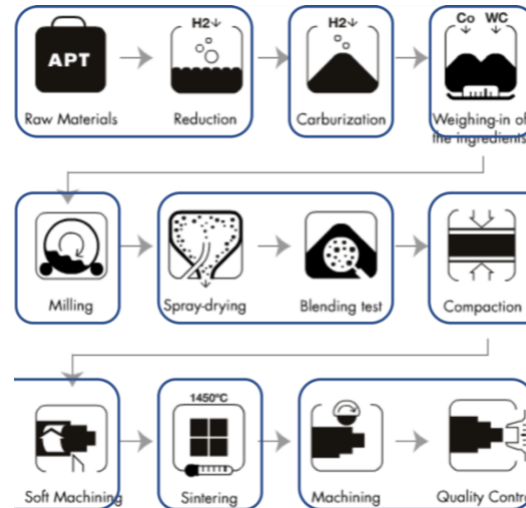


Figura 4. Las etapas de producción de los carburos cementados. [4]

La manera de producir carburos cementados puede estar descompuesta en 12 partes que son las siguientes [6] [4] [7]:

1 – Materia primera

El tungsteno puede encontrarse en la Sheelita o el wolframio. Estos son sumergidos en una solución de NaOH para estar disueltos y purificados. La materia primera obtenida que se llama ATP o “Ammonium Paratungstate” es una sal compuesta de amonio y de tungsteno. Para separar el tungsteno, un proceso líquido es utilizado. Consiste en varias etapas de reducción (disolución, precipitación y separación) para obtener al final un polvo de tungsteno con una pureza del 90 por ciento. El tamaño de los granos de tungsteno puede variar según el último proceso [9].

2- Carburación

La carburación es la etapa durante la cual los carburos de tungsteno van a ser fabricados. Consiste en mezclar los dos polvos (tungsteno y carburo) con las proporciones ideales y después calentarlos a temperatura alta bajo una atmósfera de hidrógeno. El resultado obtenido de este procedimiento es un polvo.

3- Mezcla de los polvos

Una parte crucial es la mezcla de los polvos. Esta etapa es donde se deciden las propiedades que van a tener los carburos cementados. En efecto, en función de la proporción de cada elemento que se está utilizado, resulta en un cambio en sus propiedades.

4 -Proceso de molturación

Este proceso consiste en moler los polvos en medio líquido a fin de obtener una mezcla homogénea y también romper las aglomeraciones que han podido formarse. Un ligante orgánico soluble en el líquido está añadido para proteger los polvos de cualquier oxidación. Además, permite mejorar el acabado de la pieza cruda. Al final, obtenemos un líquido compuesto de los carburos y del cobalto.

5- Secado y granulación

Después de la molturación, el líquido compuesto de partículas de cobalto y de carburos cementados en donde el ligante orgánico está disuelto, sufre una etapa de secado y granulación. Esta etapa sirve para quitar la fase líquida y recuperar un polvo compuesto por la mezcla inicial más el ligante orgánico. Para obtener el polvo, el líquido está pulverizado dentro de una cámara que contiene nitrógeno caliente. El polvo obtenido al final se denomina RTP ("ready-to-press").

6- Diseño de la pieza

El polvo está comprimido con una prensa hidráulica, mecánica o rotativa, esto es dependiendo del dominio de su aplicación. La compresión en matriz restringida permite un mejor control de las dimensiones de la pieza. Posteriormente, para obtener una pieza de buena calidad, puede ser mecanizada antes de la sinterización.

7- Sinterización

La sinterización consiste en un calentamiento de la pieza. Existen varias etapas para obtener los carburos cementados. La primera etapa es el desaglomerado que consiste en calentar entre 100°C y 450°C. En este proceso, el ligante orgánico es eliminado por evaporación gaseosa. Luego, la temperatura es incrementada hasta el punto de fusión (aproximadamente 1300°C para el WC-Co) [8]. Es el momento en el cual los carburos se disuelven en el cobalto líquido. La compactación es muy importante en esta etapa, representa 80 % del total. Para estar seguro de que el máximo de carburos se disuelva, hay una fase estacionaria en la temperatura. La temperatura aumenta de nuevo para fijar los carburos cementados. El decremento se hace gradualmente hasta la temperatura ambiente. [3]

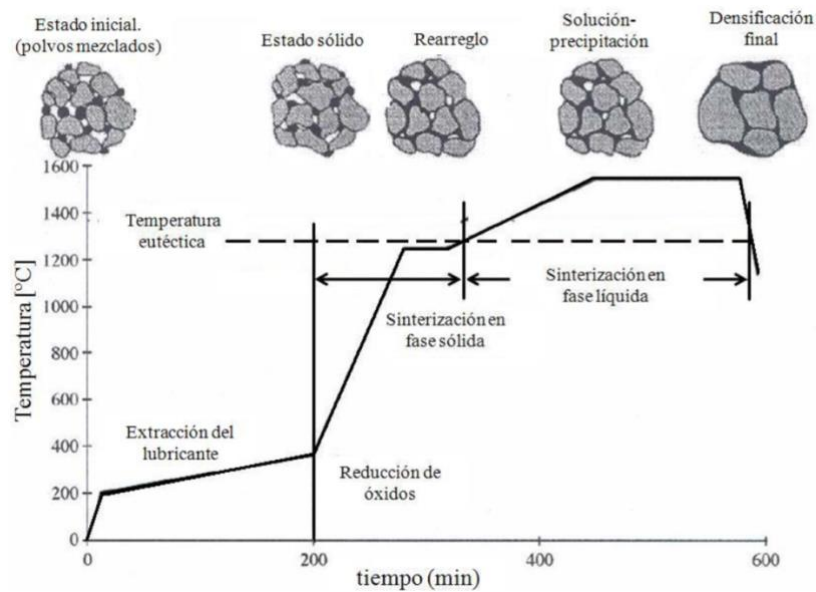


Figura 5. Proceso de sinterización de los carburos cementados [1].

2.1.4. Propiedades

Para las propiedades de los carburos, se considera que el ligante se compone solo de cobalto.

2.1.4.1. Rigidez

Los carburos cementados tienen una de las mejoras rigideces después del diamante. En efecto, el módulo de Young de estos materiales es muy grande (entre 450 GPa y 700 GPa). Depende de la proporción de cobalto introducida en el material como lo muestra el gráfico siguiente [4]:

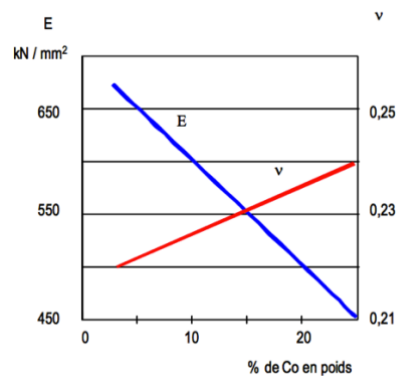


Figura 6. Rigidez de los carburos cementados en función del porcentaje de Co. [4]

2.1.4.2. Dureza y tenacidad

La dureza depende de dos parámetros: el tamaño de los granos y el porcentaje de cobalto. El hecho de que ambos puedan variar de manera considerable genera una gran variedad de durezas posibles (800

HV₅₀ y 2000 HV₅₀). El gráfico siguiente muestra que cuanto más finos son los granos, más importante es la dureza. Al contrario, cuanto más cobalto hay en el material, más disminuye la dureza. Otro parámetro que puede modificar estas propiedades es la temperatura de utilización. Como se puede ver en la figura 7, a partir de 100°C la dureza empieza a disminuir. A 600°C, el material ha perdido la mitad de su dureza [6].

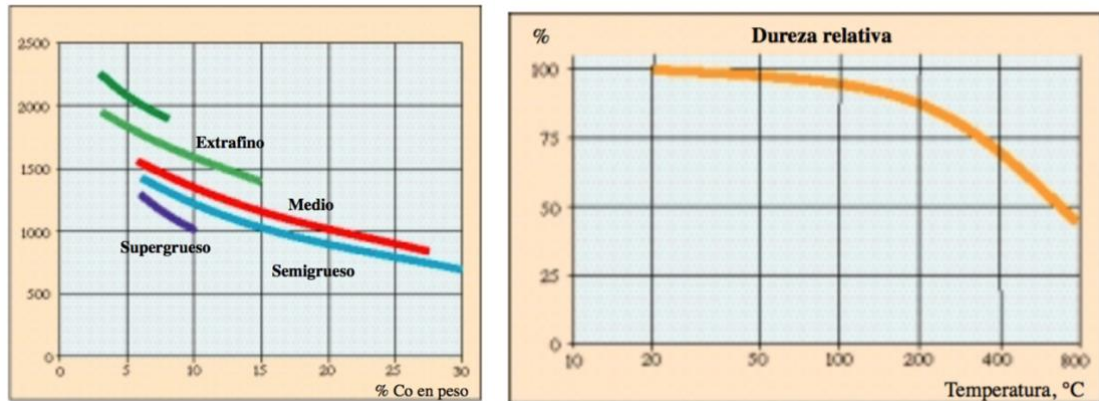


Figura 7. Dureza de los carburos cementados en función del contenido de Co en el ligante para diferentes tamaños de grano y Dureza relativa en función de la temperatura.

En cuanto a la tenacidad, los parámetros que desempeñan una función primordial son los mismos que para la dureza. Sin embargo, las consecuencias son diferentes. La tenacidad es mejor con granos gruesos y aumenta con la tasa de cobalto. La variación de la tenacidad se sitúa entre 5 y 25 MPa.m^{1/2} en función del tamaño del grano. Este parámetro está calculado a partir de la longitud de las grietas visibles en una indentación Vickers.

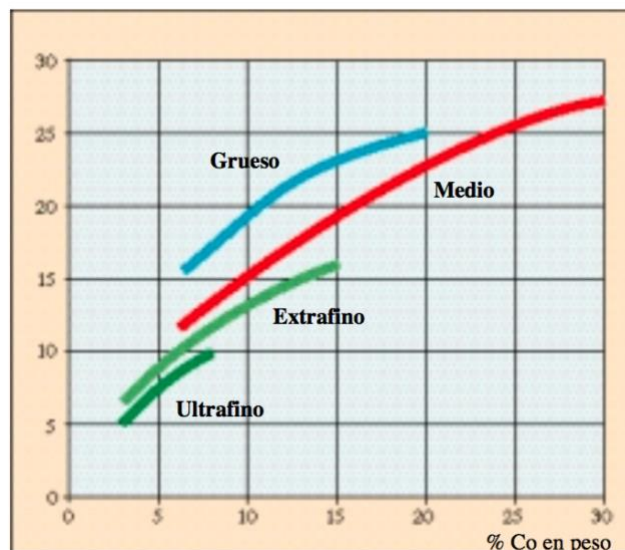


Figura 8. Tenacidad de rotura en función del contenido de Co con diferentes tamaños de grano de WC. [3]

2.1.4.3. Densidad

Como el peso volumétrico de los elementos que componen los carburos cementados es muy diferente ($\rho_{WC} = 15,7 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{Co} = 8,9 \text{ g/cm}^3$), la densidad depende sobre todo de la proporción de cada elemento. La porosidad dentro del material no tiene efectos sobre este parámetro porque su tasa es generalmente muy baja.

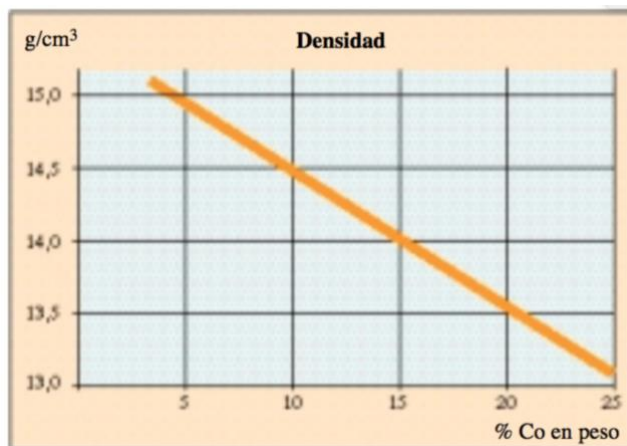


Figura 9. Densidad en función del contenido de Co. [3]

2.1.4.4. Propiedades de flexión y de compresión

Los carburos cementados son conocidos por su buena resistencia a la compresión. Para obtener la resistencia más grande posible, es necesario tener granos finos y una proporción de ligante baja. Se puede explicar por el hecho de que con poco ligante los contactos entre los granos de carburos son más numerosos, lo que favorece la compresión.

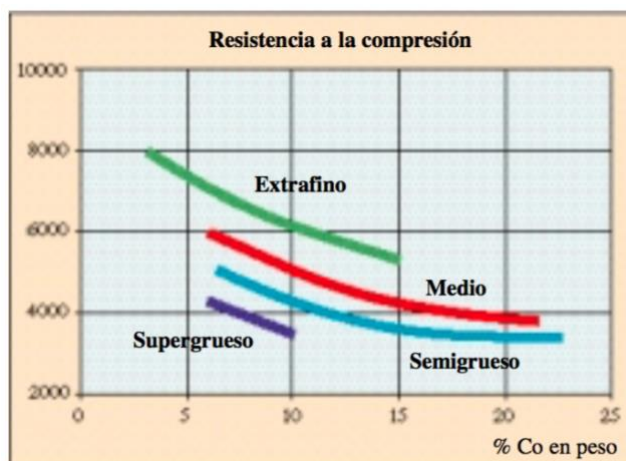


Figura 10. Resistencia a la compresión en función del contenido de Co, para WC con distintos tamaños de grano. [3] [6]

El segundo interés es la resistencia a la flexión. El ligante desempeña un papel muy importante en cuanto a la resistencia a la flexión porque mejora la cohesión entre los granos. Sin embargo, como el siguiente gráfico lo demuestra, la curva de la resistencia en función del porcentaje de cobalto no es lineal. En efecto, a partir de 20% de ligante, la resistencia a la flexión disminuye.

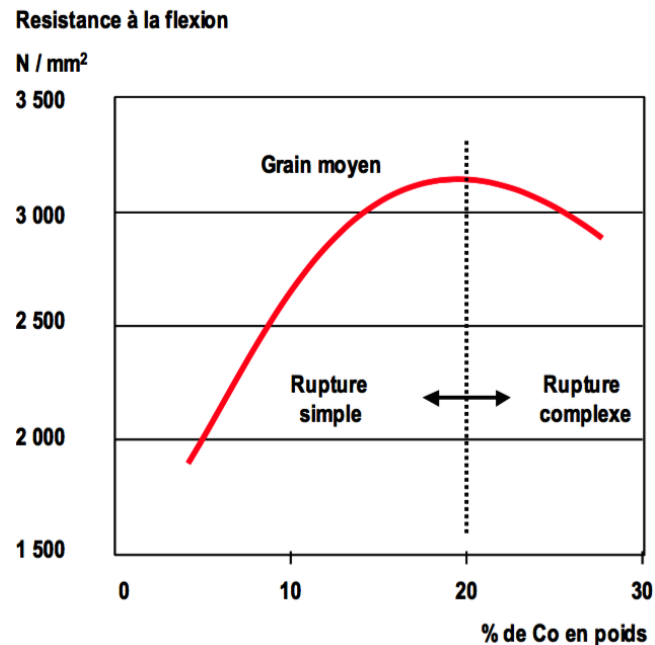


Figura 11. Resistencia a la flexión en función del contenido de Co (para un tamaño medio). [4]

2.1.4.5. Resistencia al desgaste

La primera ventaja de los carburos cementados es la resistencia al desgaste. Gracias a su estructura compuesta, los carburos cementados no están demasiado afectados por la abrasión o la atrición. Sin embargo, esto depende sobre todo de la naturaleza del ligante, su proporción y también si el proceso de fabricación se ha cumplido. El gráfico indica que los materiales conteniendo un porcentaje de ligante bajo son más resistentes al desgaste. Como la dureza es inversamente proporcional al porcentaje de cobalto, se observará una inversión de la tendencia de la curva si se toma este parámetro en cuenta para el gráfico. Ambos gráficos demuestran que un tamaño de grano fino influye de manera favorable sobre la resistencia al desgaste. Por consiguiente, es necesario encontrar un compromiso entre la dureza y la resistencia al desgaste.

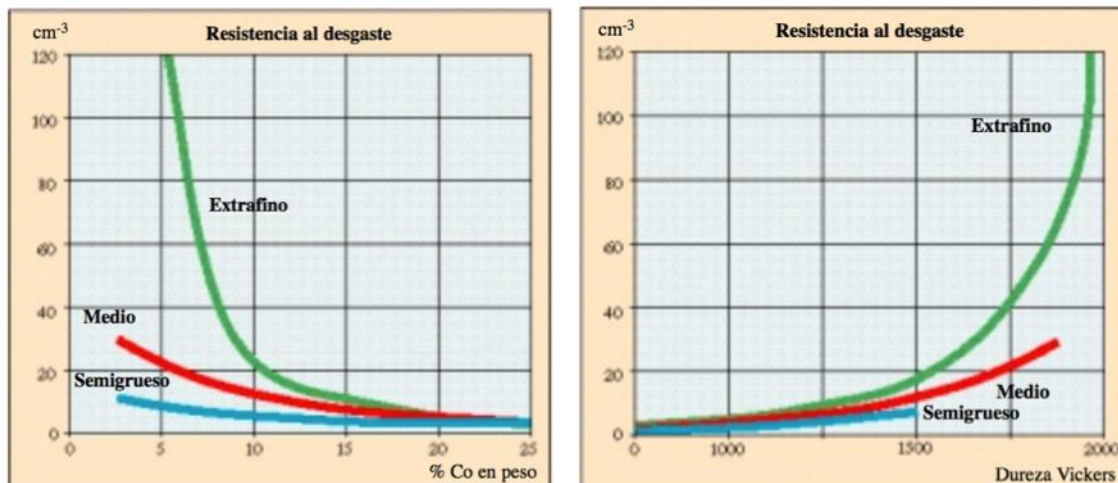


Figura 12. Resistencia al desgaste en función del contenido de Co y de la dureza con Wc de diferente tamaño de grano. [3]

2.1.4.6. Resistencia a la fatiga

La resistencia a la fatiga por compresión es más alta con granos finos. El gráfico parece mostrar que el aumento de la cantidad de ligante tiene un impacto negativo sobre la resistencia. Eso puede explicarse por el hecho de que el ligante es el primer elemento afectado por la fatiga. La mejor resistencia a la fatiga de los granos ultra finos en comparación con los otros tamaños se explica por el hecho de que el recorrido libre medio de cobalto (λ_{Co}) está más bajo. Es decir que el ligante está más disperso dentro el material. Sin embargo, el número de ciclos de carga tiene más efecto cuando los carburos tienen granos más finos. En comparación con los metales, cualquiera solicitación, aun débil, puede afectar a los carburos cementados [10].

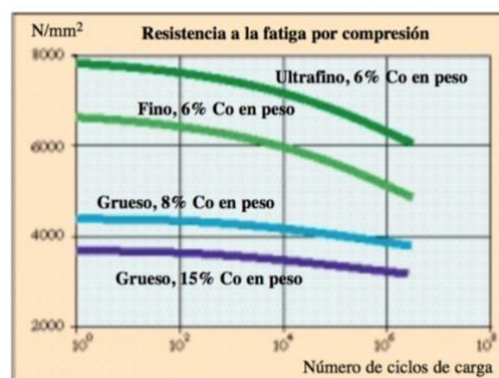


Figura 13. Resistencia a la fatiga por compresión en función del número de ciclos de cargas. [1] [2]

2.2. Corrosión

La corrosión forma parte de los fenómenos que actúan sobre el desgaste del material. La corrosión química se debe al medio en el que el material está utilizado. Depende del valor del pH de la solución y también de la naturaleza y de la concentración de los iones presentes.

2.2.1. Corrosión y oxidación de los carburos cementados

La fase dura (WC) en los carburos cementados no es la primera afectada por la corrosión. La fase metálica es más preocupante. En efecto, el cobalto que está presente en la aleación tiene una resistencia a la corrosión muy baja. Cuando este último se corroe, la estructura del material se vuelve muy frágil porque la adhesión entre los granos ya no funciona. Por lo tanto, el material es más sensible al desgaste. Para aumentar esta resistencia, estudios mostraron que se podía cambiar dos parámetros: el tamaño de los granos y la adición de otros metales en el ligante. El cuadro siguiente permite ver la influencia de estos dos parámetros [10].

Composition	WC grain size μm	Corrosion rate ($\text{g/m}^2/\text{h}$) in		
		10 % HNO ₃	10% HCl	10% H ₂ SO ₄
94WC-6Co	1.5	2.45	0.09	0.19
85WC-15Co	3	18.85(a)	0.14	1.4
85WC-15Co	0.8	19.82(a)	0.12	0.68
94WC-6Ni	1.5	0.88	0.03	0.05

a. WC Surface layer spalled

Figura 14. La tasa de corrosión de los carburos cementados después de 48 horas de inmersión a temperatura ambiente. [5]

Se ha demostrado que la adición de níquel en el ligante aumenta considerablemente la resistencia a la corrosión. Pero no es el único elemento, cromo y molibdeno la mejoran también [12]. El gráfico abajo muestra que con una aleación Co-Ni-Cr, la corrosión es significativa por debajo de 5 pH mientras que por otros (Co o Co-Ni) empieza a partir de 8pH.

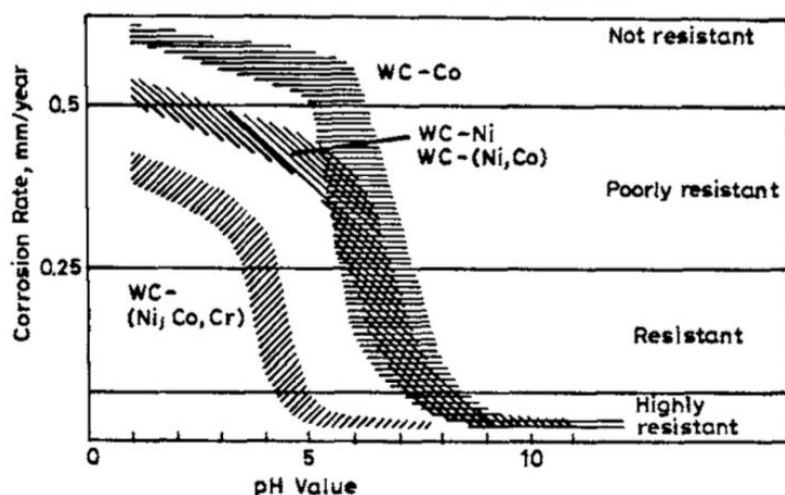


Figura 15. Velocidad de corrosión de los carburos cementados en función del pH del medio para diferentes composiciones de ligante. [5]

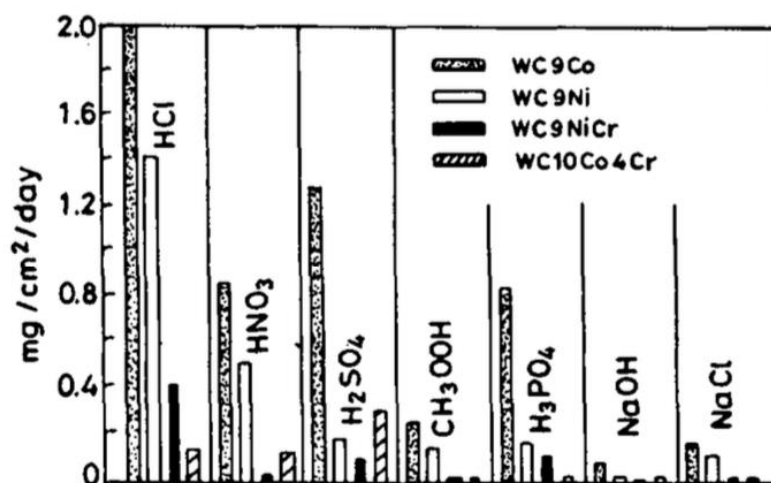


Figura 16. Resistencia a la corrosión de diferentes carburos cementados en diferentes medios. [5]

En cuanto a la oxidación, Upadhyaya y Bhaumik han estudiado la oxidación de los carburos cementados en los cuales el ligante de cobalto se sustituye parcialmente o totalmente por el níquel. Como se sabe el cobalto se oxida de tres formas (CoO , Co_2O_3 y Co_3O_4) así como el níquel (NiO , Ni_2O_3 , Ni_3O_4). El resultado fue que, aunque el cobalto parecía tener una mejor resistencia a la oxidación que el níquel en los datos termodinámicos de óxidos, su combinación parece mejorar un poco la resistencia a la oxidación. Además, al contrario de la corrosión, los carburos de tungsteno están también afectados por la oxidación. Como Bhaumik lo ha demostrado, la adición de otros carburos como TiC y TiN permite aumentar la resistencia a la oxidación. [8]

2.2.2. Impacto de la corrosión

La corrosión tiene efectos sobre el desgaste de los materiales, pero sobre todo puede acelerar el desgaste mecánico. En efecto el desgaste, debido a la abrasión, a la fricción o a la adhesión, depende de la capacidad corrosiva del medio. Por ejemplo, el medio corrosivo ataca el ligante y hace que el material se vuelva frágil. Partes de carburos cementados pueden ser arrancados al material y volver al tercer elemento necesario para la abrasión [8]. (Figura 17)

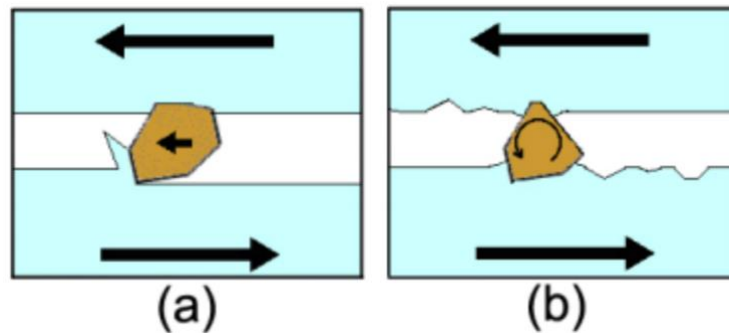


Figura 17. Esquema del fenómeno de abrasión. [4]

El proceso de desgaste del material está muy eficiente cuando hay una combinación de diferentes tipos de desgaste. Las propiedades del material están afectadas por la corrosión, sobre todo las características mecánicas. En efecto, los valores de dureza, de resistencia a la compresión, a la tracción y de rigidez están afectados. La sollicitación por fatiga del material combinada a la corrosión reduce significativamente la resistencia del material. Es por eso que hace falta aumentar la resistencia a la corrosión para mejorar la resistencia al desgaste y entonces conservar las propiedades mecánicas del material. [9]

2.3. Mecanismo de fractura

2.3.1. Materiales frágiles

Los carburos cementados están considerados como materiales frágiles. Así que, en teoría, no hay ámbito plástico en las curvas tensión/deformación. La sección de fractura no parece tener deformación y está bien definida. Eso puede relacionarse con la tenacidad que es muy baja para este tipo de material. Es decir que cuando hay una grieta, se va a propagar de manera muy rápida. Entonces, cuando aparece la primera grieta, el material se rompe. Este fenómeno pone de manifiesto el impacto de los defectos en estos materiales [8].

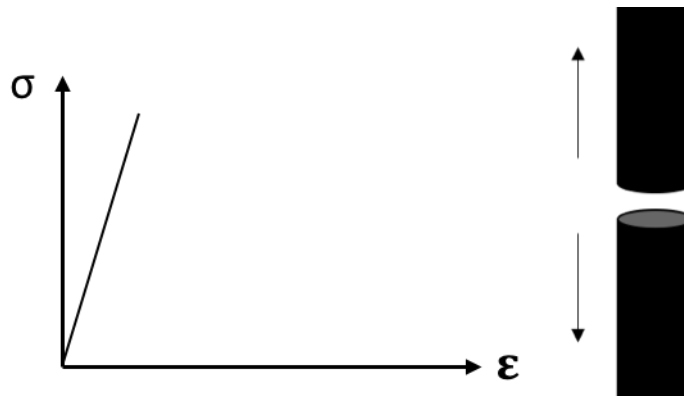


Figura 18. Esquema del comportamiento teórico de un material frágil.

La tenacidad puede estar calculada gracias a la formula siguiente:

$$K_{IC} = Y \sigma_R \sqrt{a_{cr}} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde K_{IC} es la tenacidad de fractura (en $\text{J.m}^{-3/2}$); Y el coeficiente geométrico de la prueba; σ_R La resistencia crítica y a_{cr} el tamaño del defecto crítico.

2.3.2. Soluciones para los carburos cementados

Como se puede ver en la figura 19, en comparación con otros materiales frágiles, los carburos tienen una matriz metálica. Cuando una grieta aparece, las fases de ligante van a formar puentes y así disminuir la velocidad de propagación. Este fenómeno se llama “el refuerzo por ligamentos dúctiles”. Por lo tanto, la tenacidad está aumentada.

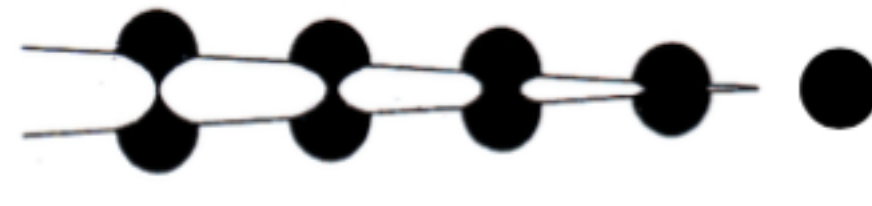


Figura 19. Esquema del comportamiento del ligante sobre la tenacidad de un carburo cementado. [2]

3. Método experimental

3.1. Material

En este estudio, cinco tipos de carburos cementados han sido utilizados, así como cinco medios distintitos.

3.1.1. Calidades

Tabla 1. Calidades de los carburos cementados utilizados [2].

Nombre	Composición	Aditivo	Vwt binder (%wt.)	Dwc (μm)	Cwc	Binder (μm)
9NiF	Ni	Cr_3C_2	9	0.83 ± 0.49	0.44 ± 0.08	0.29 ± 0.18
10CoUF	Co	Cr_3C_2	10	0.39 ± 0.19	0.46 ± 0.06	0.16 ± 0.06
10CoNiC	8%wt. Co- 2%wt. Ni	-	10	1.44 ± 0.86	0.38 ± 0.08	0.47 ± 0.30
10CoC	Co	-	10	2.33 ± 1.38	0.31 ± 0.11	0.68 ± 0.48
11CoM	Co	Cr_3C_2	11	1.12 ± 0.71	0.38 ± 0.07	0.42 ± 0.28

Como se vio en la revisión bibliográfica, la proporción y la composición del ligante puede cambiar las propiedades del material. Es posible predecir el material que tendrá más suerte de intercambiar con las soluciones. [9]

3.1.2. Preparación de muestras

Para comparar de manera objetiva los diferentes carburos cementados, es necesario que las muestras tengan las mismas dimensiones (45 mm x 3mm x 4mm). Para que se pueda analizar después, hace falta tener una cara pulida. De hecho, tres tipos de discos de desbaste han sido utilizados. El primero, MD-Piano 120 con un grano de 80 μm . Seguido del MD-Piano 500 y el MD-Piano 1200. Luego, Las muestras han sido pulidas con dos pastas de diamante de 6 μm y 3 μm más un lubricante. La última etapa del proceso de preparación ha sido realizada con granos de sílice coloidal (0,2 μm) y un lubricante. Para los ensayos de inmersión, es muy importante que los bordes de esta cara estén muy bien pulidos porque la corrosión puede concentrarse allí.

Para los ensayos electroquímicos, como las barras están puestas dentro una matriz de bakelita, el pulido de los bordes no es tan importante. Una parte de la barra se queda sin bakelita alrededor a fin de poder conectarla al circuito electrónico.

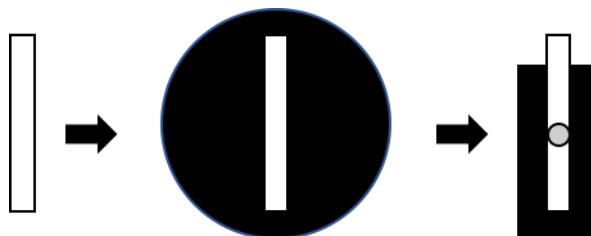


Figura 20. Esquema de preparación de muestras por los ensayos electroquímicos.

3.2. Medio corrosivo

En este estudio, se han estudiado tres medios: ácido (HCl), neutro (NaCl, agua desionizada, Na_2SO_4) y básico (NaOH). Para cada medio, se ha establecido una concentración de 0,1M. Los resultados de los medios salinos (NaCl y Na_2SO_4) serán comparados con el resultado obtenido con agua desionizada para ver la influencia de los iones sobre la corrosión de los carburos cementados.

Tabla 2. Composición de las soluciones

	Solución	Proporción (mol.L^{-1})	Proporción (g.L^{-1})	pH
Solución 1	NaCl	0,1	5,85	7
Solución 2	Na_2SO_4	0,1	14,2	7
Solución 3	H_2O	0,1	-	7
Solución 4	NaOH	0,1	4	13
Solución 5	HCl	0,1	8,28 (ml.L^{-1})	1

3.3. Proceso experimental

3.3.1. Determinación de la densidad

La densidad es un parámetro muy importante del material. Es necesario conocerla de manera precisa para convertir la pérdida de peso durante los ensayos de corrosión en una velocidad de corrosión. Es también un parámetro necesario para adquirir las curvas de los ensayos electroquímicos. Una función de la balanza permite hacer eso, tomando el peso de la muestra en aire y en el agua. El montaje es el siguiente [10]:

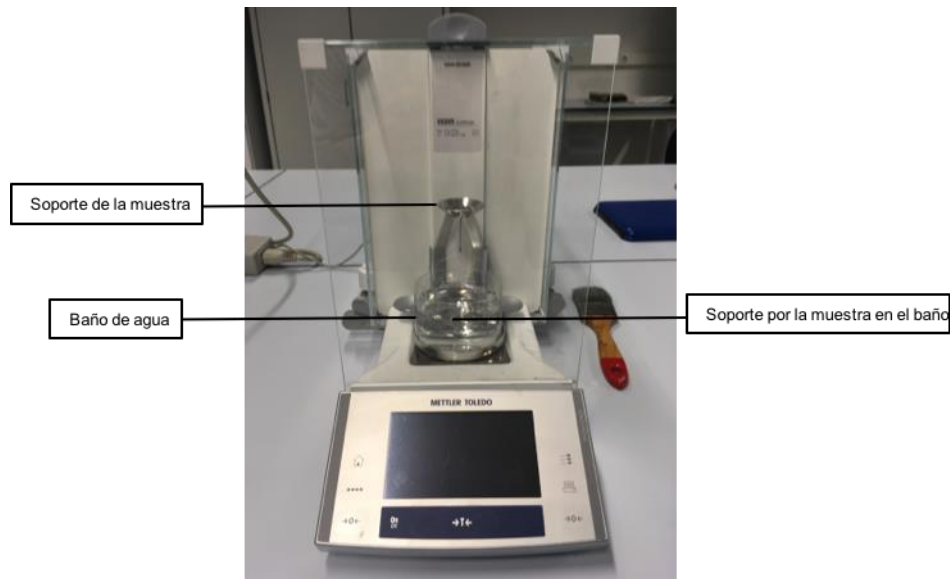


Figura 21. Imagen de la balanza utilizada para pesar las muestras.

3.3.2. Ensayos de corrosión por inmersión

Para los ensayos, es necesario tener una muestra de cada calidad. Para evitar errores, son inmergidas en una de las soluciones y en el mismo recipiente para estar seguro de que estén en el mismo ambiente. Las muestras son inmergidas en el medio corrosivo durante 10 días. A fin de mezclar la solución y así evitar la formación de una capa de pasivación, se pone un imán dentro de la solución. Las barras son pesadas con una frecuencia que varía. Así pues, el primer día, se pesan cada 2 horas, el segundo día, tres veces al día y en los días siguientes, una vez al día. Esto se explica por el hecho de que la pérdida de peso es más importante al principio y disminuye hasta estabilizarse. Gracias a estos datos, se ha podido obtener la velocidad de corrosión en función del medio y del material. El ensamblaje es el siguiente:

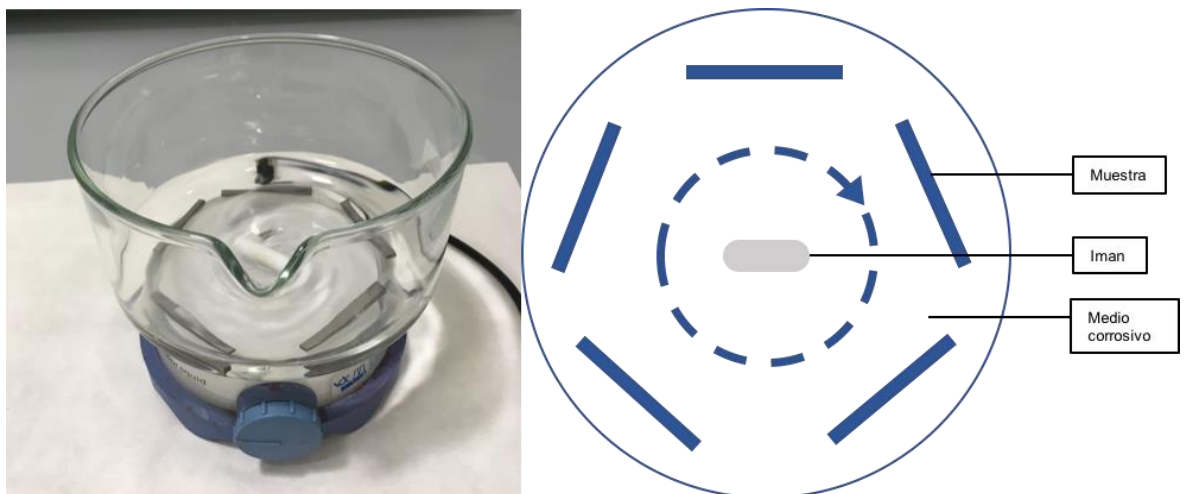


Figura 22. Imagen y esquema del procedimiento de los ensayos de inmersión.

Para seguir el protocolo de los últimos informes, los puntos siguientes deben ser respetados:

- La solución debe cambiarse cada día.
- El recipiente que se utiliza para realizar el ensayo será siempre el mismo para que así las condiciones de trabajo sean las iguales (figura 22).
- La solución debe agitarse (en este trabajo se ha utilizado un agitador magnético) y las probetas deben colocarse en forma de triángulo alrededor del imán.
- Antes de sumergir las muestras deben marcarse para saber de qué muestra se trata y deben pesarse antes y después del ensayo para poder establecer su comportamiento frente a la corrosión determinando de este modo, la pérdida de masa de cada probeta.
- Una vez las probetas han estado en la disolución los días establecidos, se retiran poniéndolas en ultrasonidos con acetona para limpiarlas.
- La velocidad de rotación es de 300 rpm. Estos puntos son esenciales para poder comparar el efecto de las soluciones sobre las muestras.

Los datos son tratados con el programa Excel.

3.3.3. Ensayos electroquímicos

La técnica utilizada para observar la velocidad de corrosión se llama polarización potencio-dinámica y da el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corrosión (i_{corr}) que es el corriente de corrosión sobre la superficie en contacto con el medio, la densidad de corriente crítica (i_c) y también el mínimo de la densidad de corriente en la región pseudopasiva (i_{pp}). [11]

El principio de este método es de hacer pasar corriente por el material. Por eso, un electrodo de referencia es utilizado (Ag/AgCl) y también un contraelectrodo (Nb-Pt). La superficie en contacto con el medio va a reaccionar con el medio y los iones van a irse de la superficie.

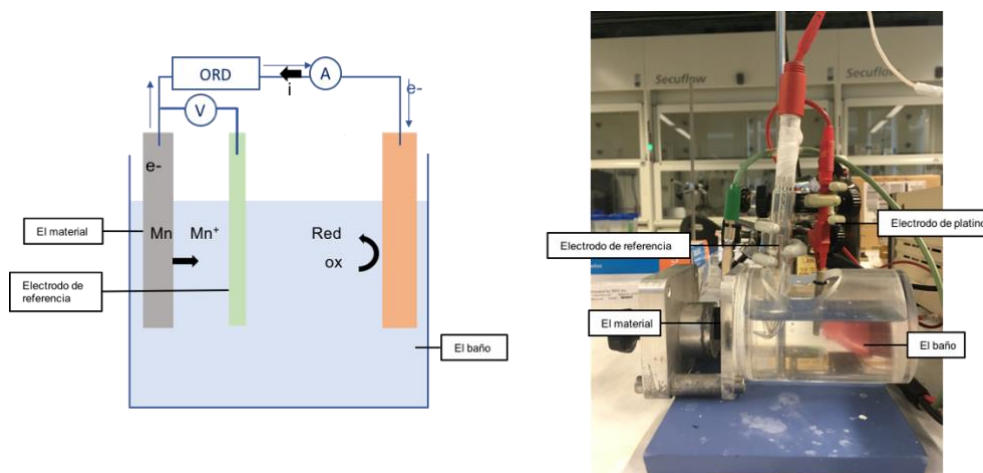


Figura 23. Esquema del funcionamiento de un ensayo electroquímico e imagen del ensamblaje utilizado. [9, 11]

Este experimento se realizó con las siguientes condiciones [11]:

- Las muestras fueron analizadas con un potencial de -500 mV hasta 500 mV.
- La velocidad de aumento del potencial fue 600mV/h.
- El potencial del circuito abierto fue estabilizado durante 30 minutos.
- La superficie en contacto con el medio fue de 0,125 cm².

Los datos fueron recuperados en Excel y tratados con el programa "Origin" para obtener las curvas potenciales (V) en función del corriente (A/cm²). Con la obtención de un gráfico es posibles trazar las rectas de Tafel para obtener i_{corr} y E_{corr} y así pues poder calcular la velocidad de corrosión de la forma indicada en el gráfico siguiente [11]:

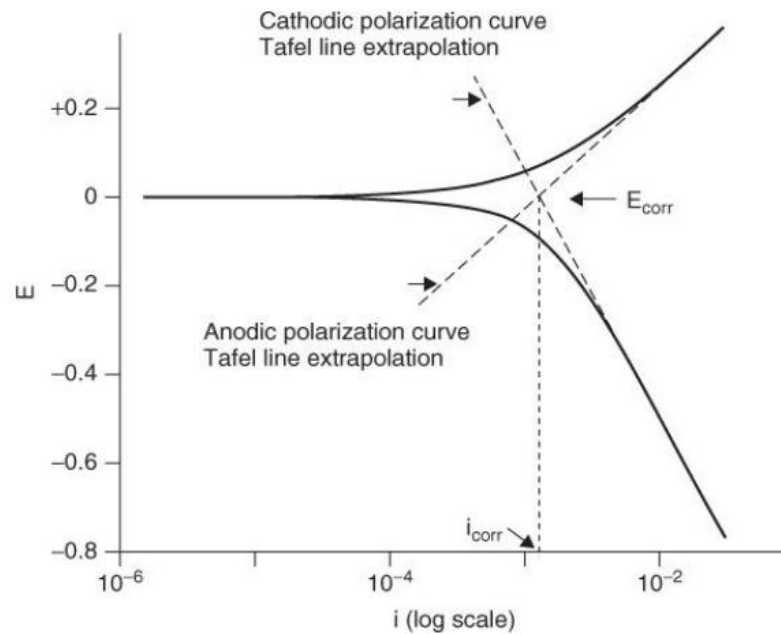


Figura 24. Ejemplo de resultado con los ensayos electroquímicos.

Las rectas de Tafel se refieren a la ley de Butler Volmer cuando la velocidad de las reacciones electroquímicas solo depende de la transferencia de carga. La ecuación es la siguiente [9]:

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \left(\exp\left(\frac{\alpha(E-E_{corr})}{RT}\right) - \frac{\beta(E-E_{corr})}{RT} \right) \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde $\frac{RT}{\alpha}$ y $\frac{RT}{\beta}$ pueden escribirse respectivamente $b_{M,a}$ y $b_{H,c}$ que son los coeficientes de Tafel anódico y catódico.

Para entender los resultados, es importante saber lo que representa un valor bajo o alto de i_{corr} y E_{corr} . Primero, i_{corr} es proporcional a V_{corr} como muestra la relación siguiente : $V_{\text{corr}} = \frac{1}{nF} \times i_{\text{corr}}$; con n el número de electrones transferidos y F una constante (96500 C.mol^{-1}). Entonces un i_{corr} más bajo significa una velocidad de corrosión también más baja. El E_{corr} permite determinar la nobleza del material utilizado. Su interpretación depende del material probado. En efecto, si se toma el ejemplo del aluminio, se sabe que la capa de óxido (Al_2O_3) pasivante que se forma es aislante y va a proteger el material de la corrosión. Entonces es mejor de tener un valor de E_{corr} bajo. Al contrario, si la capa de óxido no es aislante como para el hierro (Fe), no servirá para nada. Pues, es mejor que el material sea el más noble posible (E_{corr} grande). En nuestro caso como la capa no puede quedarse en la superficie a causa del rozamiento, es mejor tener un material más noble y entonces un E_{corr} elevado.

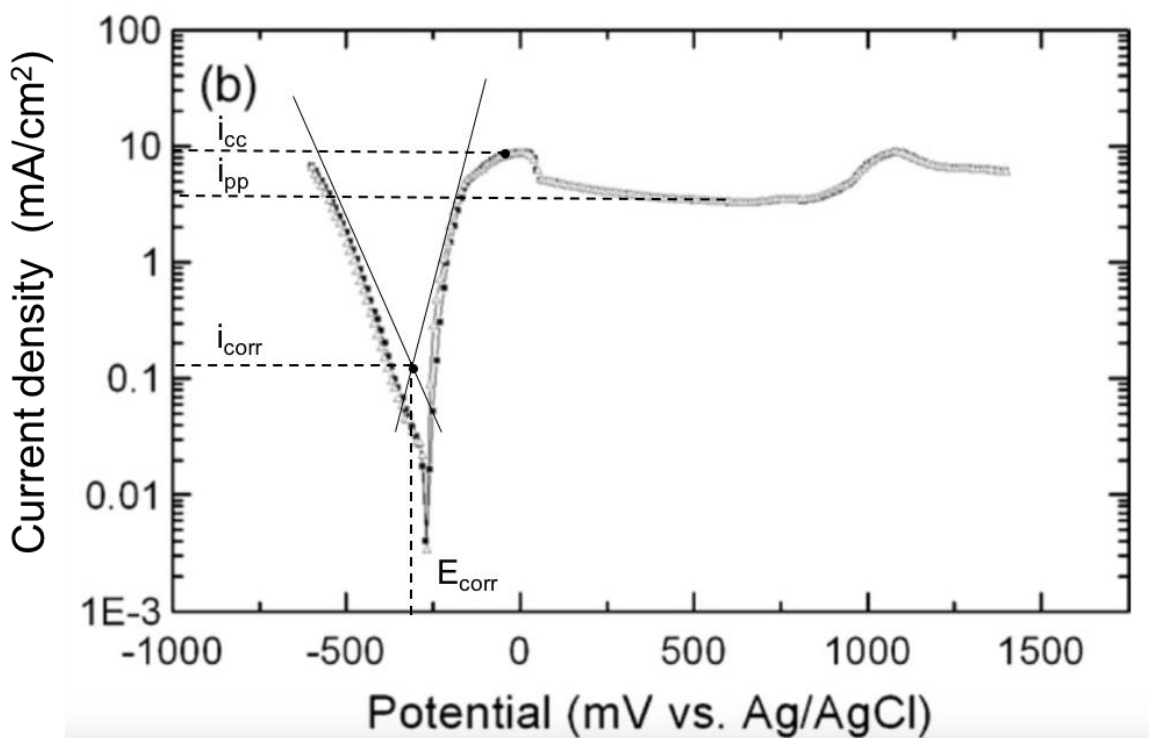


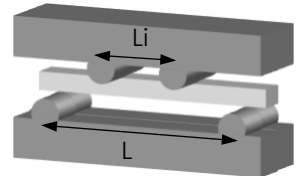
Figura 25. Ejemplo de resultado obtenido con los ensayos electroquímicos. [12]

El esquema anterior muestra cómo obtener los valores característicos, es decir i_{corr} , E_{corr} , i_c y i_{pp} . Pero no hay siempre una zona pasiva, esto depende del material y también del medio. [13]

3.3.4. Ensayos de flexión 4 puntos

Esta etapa ocurre después la de corrosión por inmersión. A fin de saber si las propiedades mecánicas están afectadas por la corrosión, las muestras corroídas se someten a un ensayo de flexión 4 puntos. La máquina da la fuerza necesaria para romper las pruebas. El valor obtenido es P_{max} (N) que representa la fuerza necesaria para rotar la muestra. Con la ecuación siguiente podemos encontrar σ_{max} que toma en cuenta las dimensiones de la muestra:

$$\sigma_{max} = \frac{3}{2} \cdot \frac{P_{max} \cdot (L - Li)}{b \cdot d^2} \quad (\text{Ec. 6})$$



Donde σ_{max} es la tensión máxima ($\text{N} \cdot \text{cm}^{-2}$); L la longitud entre los puntos inferiores (en cm) y Li la longitud entre los puntos superiores (en cm); P_{max} la fuerza necesaria (en N); b el alto (en mm) y del ancho (en mm).



Figura 26. Máquina de flexión utilizada para los ensayos.

Los resultados obtenidos se comparan a los resultados obtenidos sin corrosión que se pueden encontrar en la literatura o en los últimos trabajos. Podemos tener entonces una idea sobre la disminución de las propiedades mecánicas a causa de la corrosión.

3.3.5. Ensayos de contacto

Este experimento se hace después del ensayo de inmersión. Se hace una indentación con una punta en las muestras a diferentes cargas (4000N; 4500 N; 5000N) y con un número de ciclos preestablecidos (en este estudio $N=1$). El objetivo es tratar de ver si hay una diferencia de comportamiento entre las muestras corroídas o no. Para compararlas, se utiliza un método óptico. Así pues, la caracterización se hace con el microscopio confocal [19].

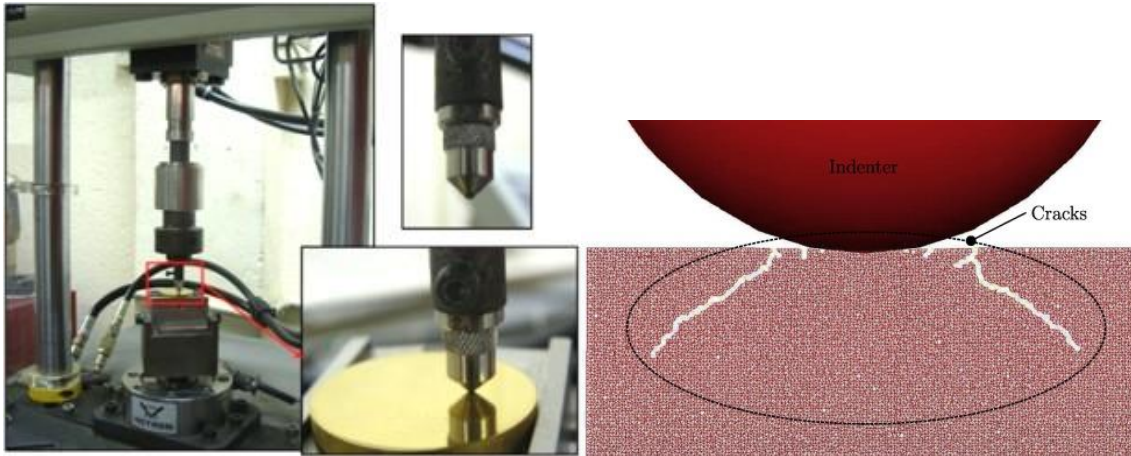


Figure 27. Máquina de contacto y esquema de la aparición de grietas.

Un indentador de forma esférica ha sido utilizado. Cuando este entra en contacto con el material, hay una concentración de fuerzas sobre líneas a 45°, frente a la superficie, lo que puede generar grietas. El microscopio confocal permite ver la presencia de estas grietas y comparar las muestras. Para hacer eso, cuatro valores son esenciales: la carga monotónica crítica P_c (N); la presión monotónica crítica p_c (GPa); la carga cíclica crítica P_f (N); la presión cíclica crítica p_f . [14]



Figure 28. Foto del confocal e imágenes obtenidas para cargas de 4000N; 4500N; 5000.

4. Resultados

4.1. Densidad

Para tener un valor más fiable se han medido tres barras del mismo material para calcular la densidad. Así pues, el valor de densidad final proviene de hacer el promedio de las tres medidas. Como se puede ver en la tabla siguiente, el material que tiene la densidad más baja es el que tiene el porcentaje de ligante más importante y el que tiene menos ligante tiene una densidad más alta.

Tabla 3. Cálculo de la densidad.

	Densidad (g.cm ⁻³)			Promedio (g.cm ⁻³)
10CoNiC	14,524	14,441	14,463	14,476
9NiF	14,607	14,534	14,595	14,579
11CoM	14,288	14,255	14,301	14,281
10CoUF	14,459	14,387	14,388	14,411
10CoC	14,454	14,423	14,466	14,448

4.2. Ensayos de inmersión

4.2.1. Resultados en función del medio

Los cuatro siguientes gráficos muestran por cada medio (NaCl, Na₂SO₄, H₂O y NaOH) la velocidad de corrosión de los distintos materiales. Se puede observar una tendencia clara en todos ellos, los puntos siguen una curva exponencial inversa y el orden de la velocidad de corrosión es sensiblemente igual para cada medio. Es decir: $V_{corr}(10CoC) > V_{corr}(10CoNiC) > V_{corr}(11CoM) > V_{corr}(10CoUF) > V_{corr}(9NiF)$.

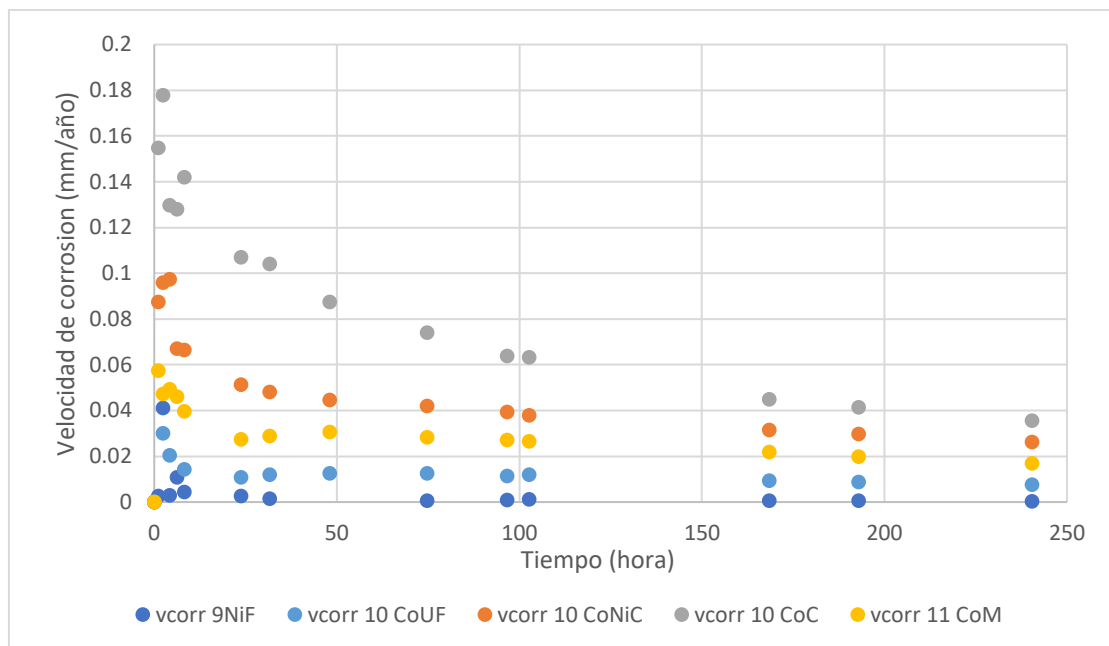


Figura 29. Velocidad de corrosión en la solución NaCl en función de los materiales.

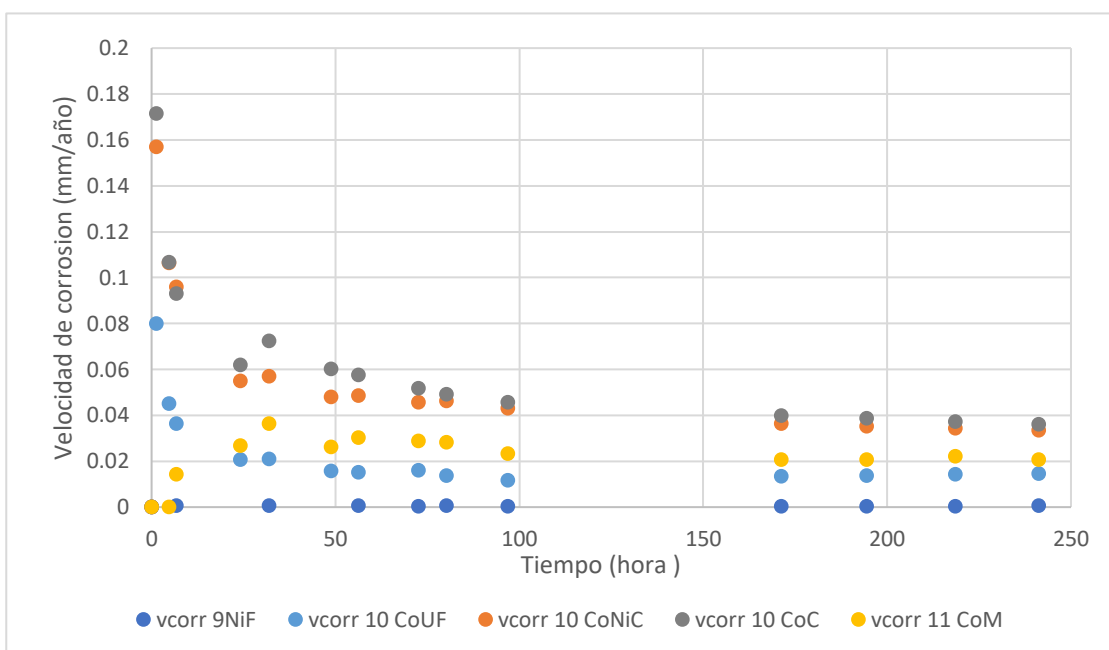


Figura 30. Velocidad de la corrosión en la solución Na₂SO₄ en función de los materiales.

En los dos medios salinos, la velocidad de corrosión de cada calidad es la misma. El 9NiF casi no está afectado por estos medios ($V_{corr} < 0,001$ mm/año). La velocidad de corrosión del 10CoUF se estabiliza a partir de 24 horas y su valor se acerca de 0,01 mm/año. El valor del 11CoM también se estabiliza a partir de 24 horas, pero alcanza 0,02 mm/año. V_{corr} (10CoNiC) y V_{corr} (10CoC) se estabilizan después de 100 horas entre 0,03 y 0,04 mm/año. De esta manera se puede decir que el tamaño de grano parece jugar un papel importante en la resistencia a la corrosión.

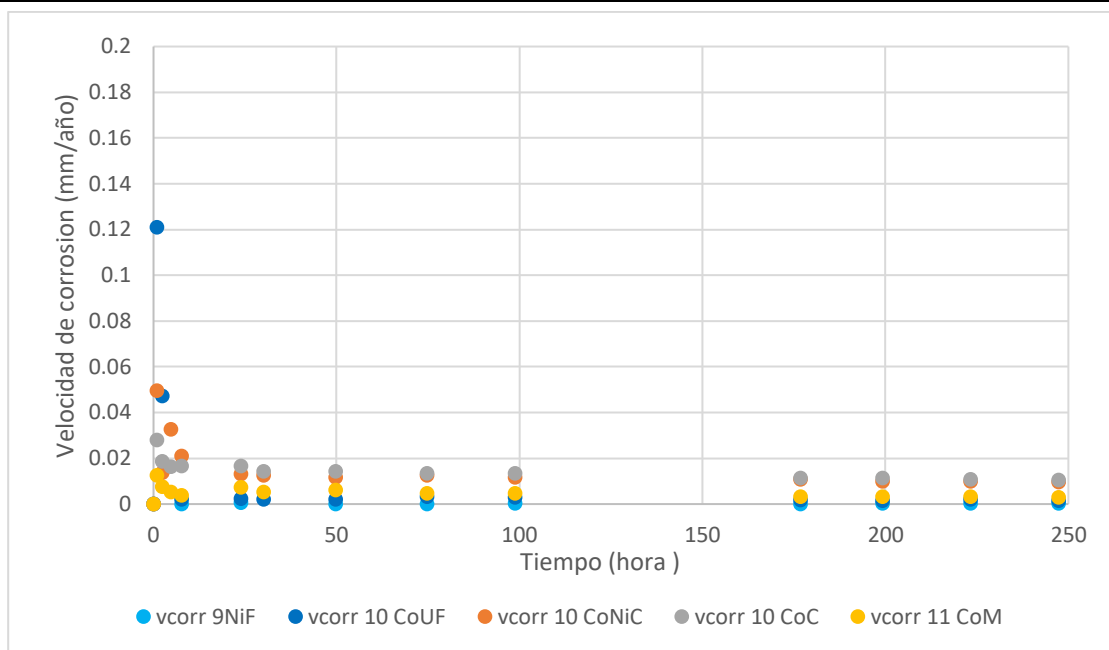


Figure 31. Velocidad de la corrosión en el agua desionizada en función de los materiales.

Las calidades son muy poco afectadas por el agua desionizada en comparación con los dos otros medios neutros. En efecto, la velocidad de corrosión no excede 0,01 mm/año. Se puede concluir que los iones presentes en ambos medios salinos tienen una influencia sobre la resistencia a la corrosión de las calidades.

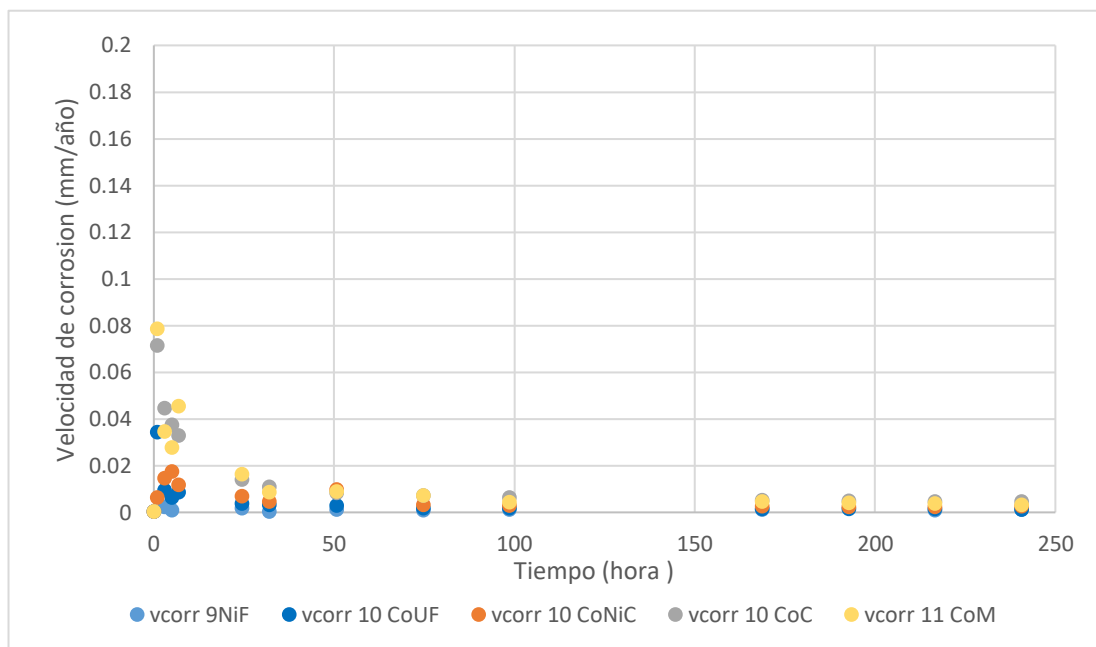


Figure 32. Velocidad de la corrosión en la solución NaOH en función de los materiales.

En el medio básico la velocidad de corrosión es menor y no existe diferencias entre las calidades.

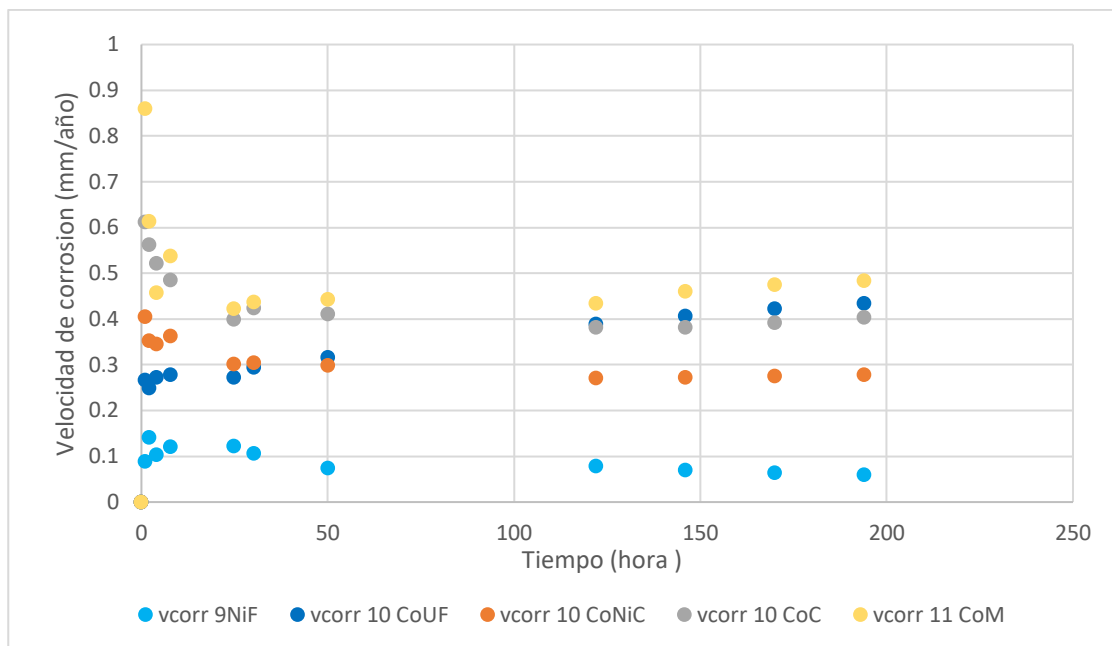


Figura 33. Velocidad de la corrosión en la solución HCl en función de los materiales.

En el medio HCl, la curva de tendencia no está clara, aunque parece ser una exponencial decreciente, sobre todo para el 11CoM. Si observamos más precisamente la curva de 10CoUF se puede ver que la velocidad aumenta constantemente. Por otra parte, La velocidad de corrosión es muy alta (hasta 0,5 mm/año para la calidad más afectada) en comparación con los otros medios. Es 10 veces más rápida que en el medio NaCl. Además, con los carburos con cobalto, el tamaño de grano no parece influir. Se puede observar también que las dos calidades que están menos afectadas por el medio son las dos que contienen níquel.

4.2.2. Resultados en función de las muestras

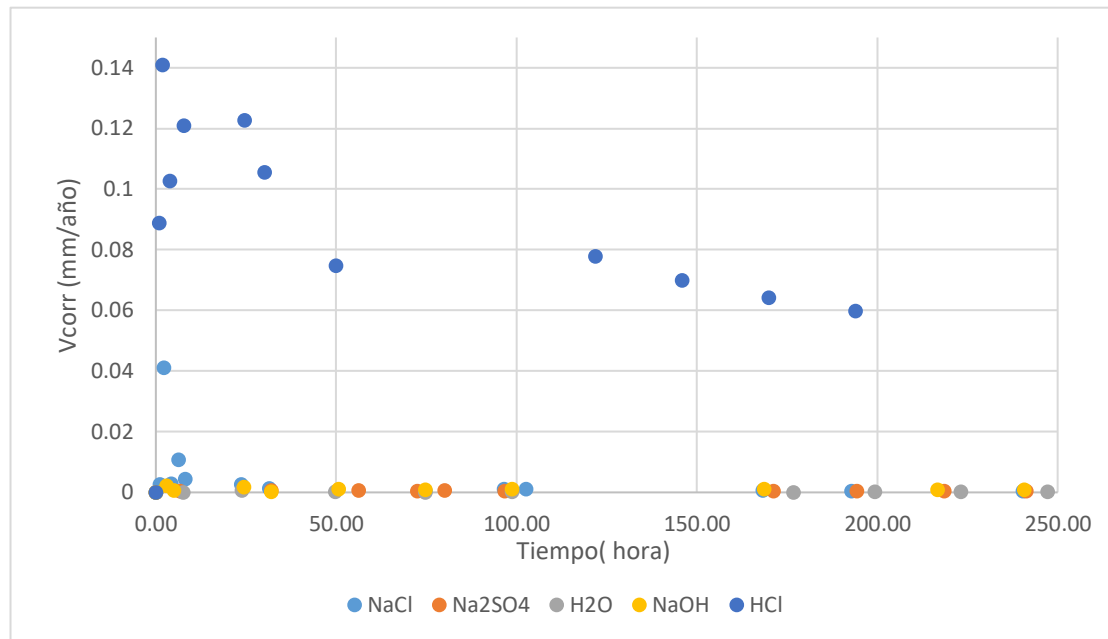


Figura 34. Velocidad de la corrosión del 9NiF en función de las soluciones.

Tras este experimento, el material 9NiF parece ser que es el menos impactado por la corrosión. En efecto, excepto en el medio HCl, la velocidad de corrosión es casi nula. Si se compara con las velocidades de corrosión de los otros materiales en HCl es la menos importante y parece estabilizarse entre 0,06 y 0,08 mm/año. Este resultado confirma las hipótesis hechas anteriormente, este material no está tan afectado por la corrosión como otros. Esto se puede explicar por su proporción más débil de ligante, su composición y el tamaño fino de los granos.

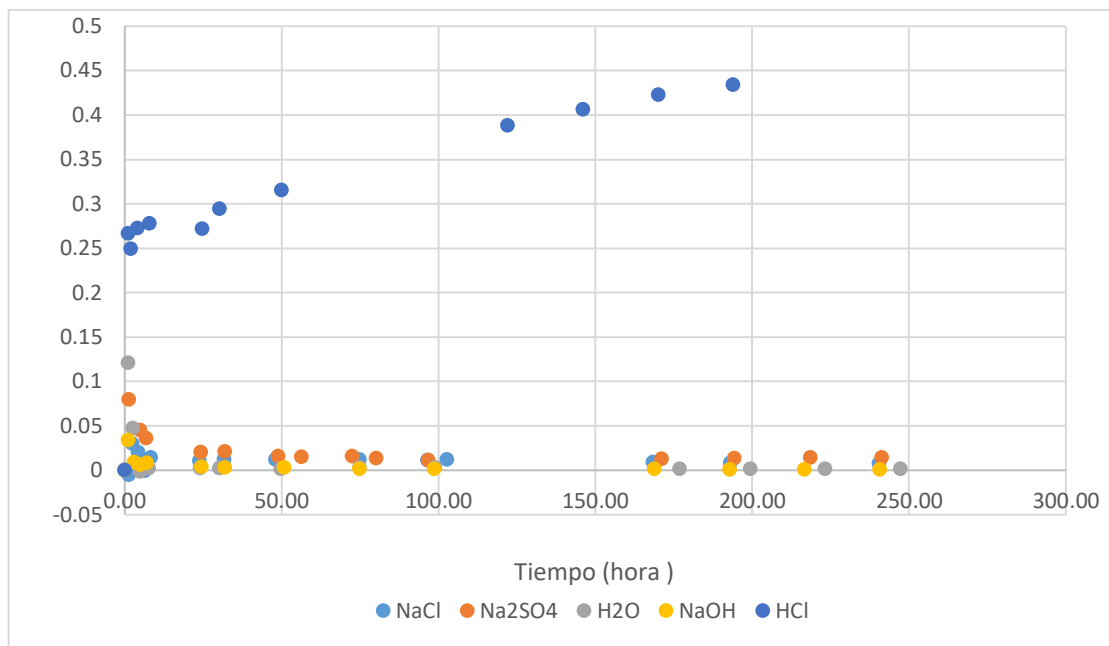


Figura 35. Velocidad de corrosión del 10CoUF en función de las soluciones.

El material 10CoUF tiene también mejor resistencia que los tres últimos, aunque parezca menos bueno que el 9NiF. En efecto, la corrosión no se puede considerar nula para NaCl y Na2SO4 ya que se acerca de 0,1 mm/año. Su buen comportamiento es debido sobre todo al tamaño ultrafino de sus granos. Lo más notable es que la velocidad de corrosión en el medio HCl aumenta constantemente, a diferencia del 9NiF, hasta alcanzar 0,45 mm/año después de 200 horas. Es decir, es siete veces mayor a la velocidad del 9NiF.

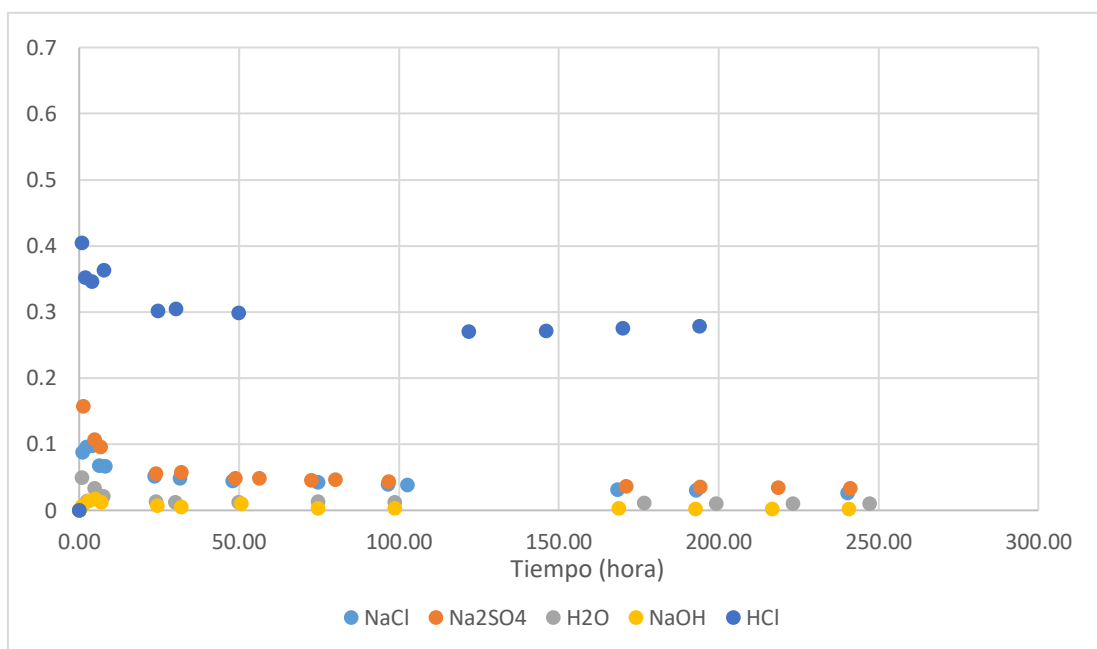


Figura 36. Velocidad de corrosión del 10CoNiC en función de las soluciones.

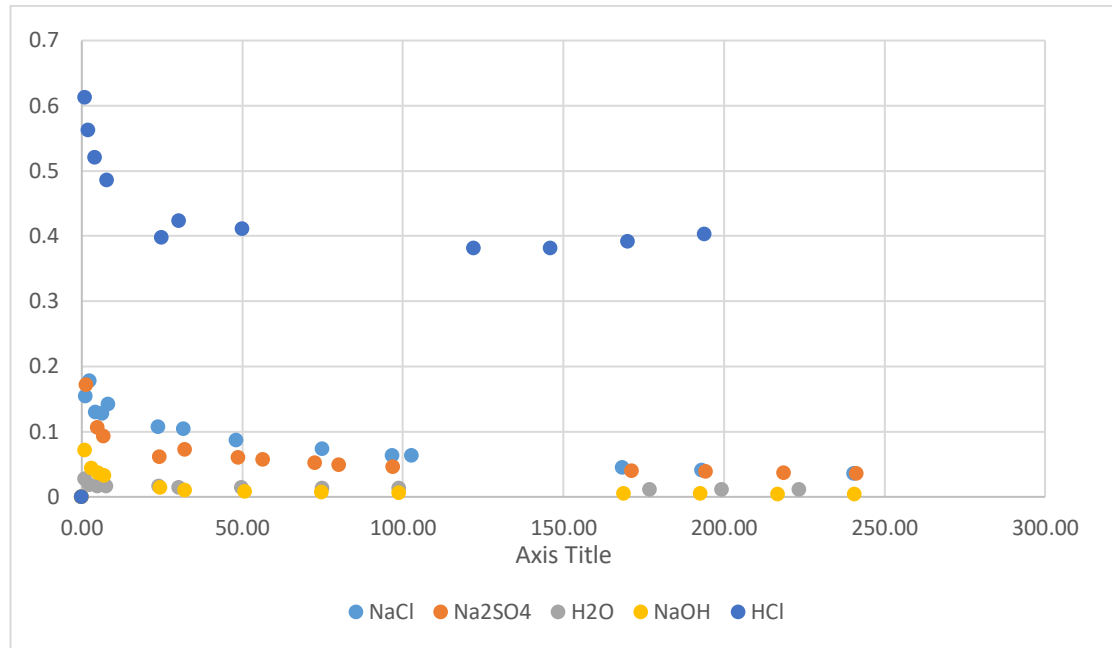


Figura 37. Velocidad de corrosión del 10CoC en función de las soluciones.

Cuando se comparan los gráficos del 10CoNiC y del 10CoC, se puede ver que la velocidad del primero es siempre más baja que para el segundo. Este resultado es normal porque se sabe que la sustitución parcial del cobalto por el níquel mejora la resistencia a la corrosión.

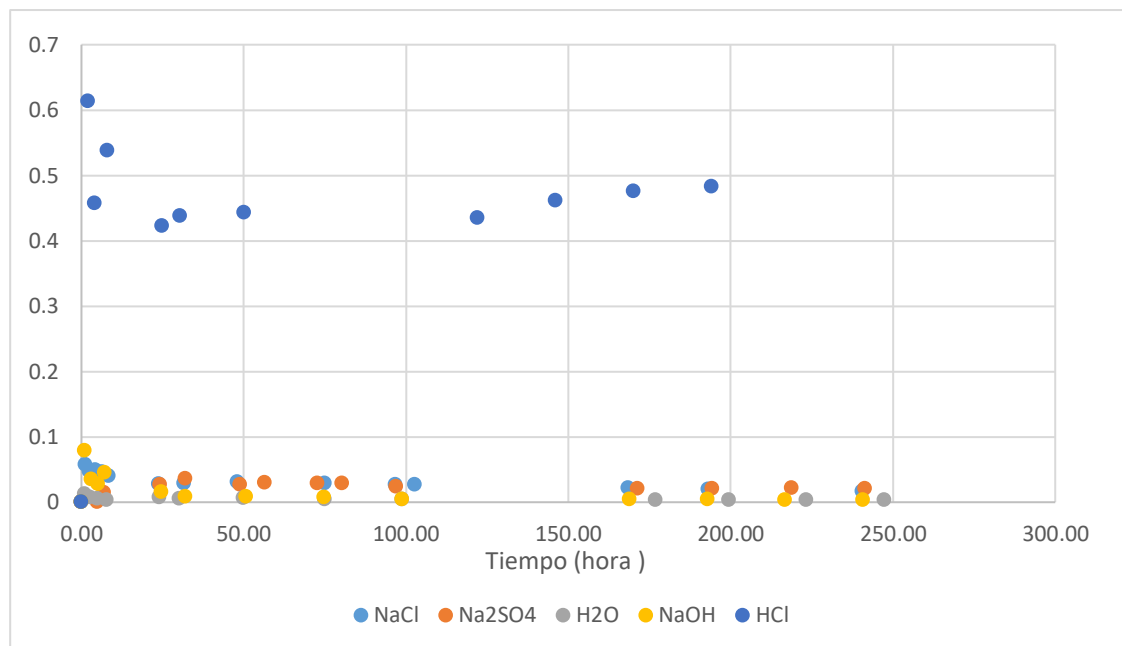


Figura 38. Velocidad de la corrosión del 11CoM en función de las soluciones.

El 11CoM tiene mejores propiedades de corrosión que los dos últimos excepto en el HCl ($\approx 0,5$ mm/año). Este grafico contradice el hecho de que cuanto el material tiene un porcentaje de ligante

importante más va a ser sensible a la corrosión. Pero se podría explicar por el hecho de que tiene un tamaño de grano más pequeño.

4.3. Ensayos electroquímicos

4.3.1. En función de los medios

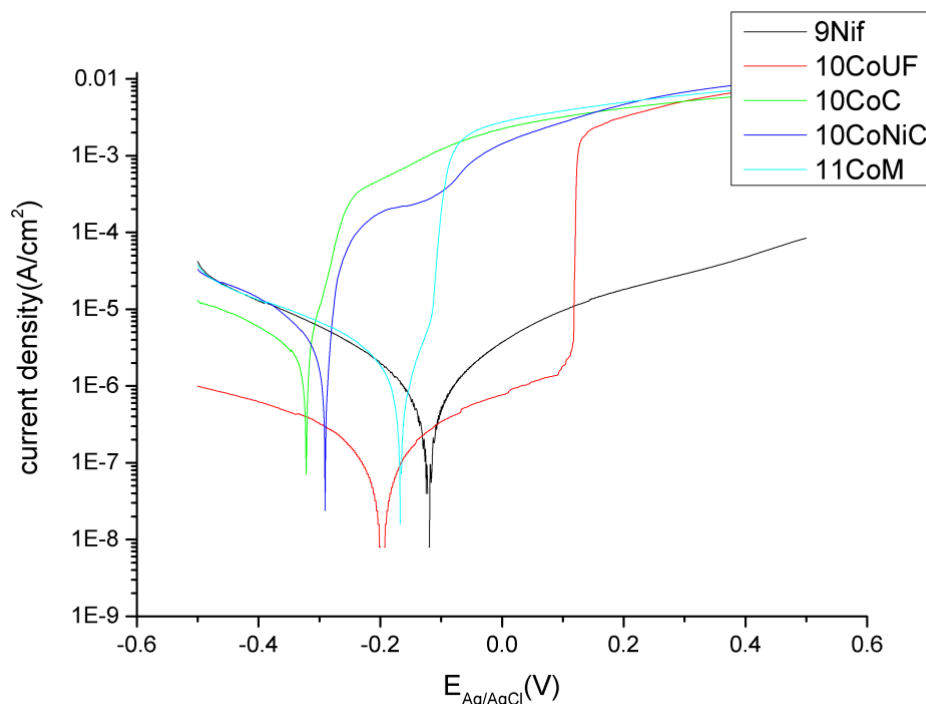


Figura 39. Resultados de los ensayos electroquímicos con el medio NaCl.

Tabla 4. Valores característicos para el medio NaCl. [15]

Medio	Muestra	E _{corr} (V)	I _{cor} (A/cm ²)	I _c (A/cm ²)	I _{pp} (A/cm ²)
NaCl	9NiF	-0,124	5,204E-07	-	-
	10CoUF	-0,196	7,378E-08	0,002206	-
	10CoNiC	-0,291	5,218E-06	2,07E-04	-
	10CoC	-0,322	5,051E-06	3,67E-04	-
	11CoM	-0,169	1,902E-06	0,00204	-

Este gráfico muestra que los dos materiales 9NiF y 10CoUF parecen ser los mejores con el medio NaCl. En efecto, el 10CoUF tiene el i_{corr} más bajo y entonces la velocidad de corrosión más baja, mientras el 9NiF tiene el E_{corr} más grande. Sin embargo, si se observa la parte anódica de las curvas podemos ver, para el 10CoUF, una transpasivación donde la corriente aumenta de manera importante. Entonces, el 10CoUF tiene buenas propiedades debajo de un potencial de 0,2 V. Después de este valor de potencial,

las curvas anódicas de todos los materiales, excepto el 9NiF, se estabilizan a un valor de i_{corr} cerca de 0.01. Para el 9NiF, la curva presenta una densidad de corriente mucho más baja y no parece estabilizarse.

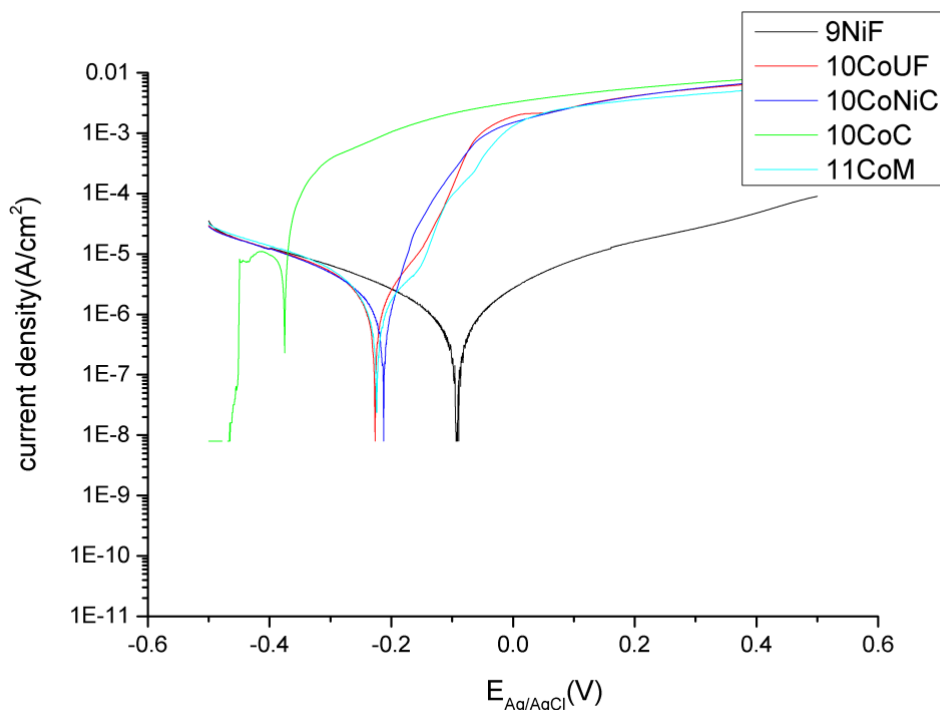


Figura 40. Resultados de los ensayos electroquímicos con el medio Na_2SO_4 .

Tabla 5. Valores característicos para el medio Na_2SO_4 .

Medio	Muestra	Ecorr	icorr	ic	ipp
Na ₂ SO ₄	9NiF	-0,092	6,147E-07	-	-
	10CoUF	-0,227	1,029E-06	0,00208	-
	10CoNiC	-0,213	0,00000367	9,81E-04	-
	10CoC	-0,375	0,00001421	3,98E-04	-
	11CoM	-0,224	1,353E-06	0,00224	-

Se puede ver en este gráfico tres grupos distintos. El 10CoC es el más sensible a la corrosión, con la corriente de corrosión más grande y un valor de potencial de corrosión muy bajo. El 9NiF es el menos afectado por la corrosión y sobre todo es mucho más noble que los otros. Los tres otros materiales (10CoNiC, 10CoUF, 11CoM), reaccionan a este medio (Na_2SO_4) de la misma manera. Como se podía ver en el medio precedente, hay la aparición de un cojinete a $i_{corr} = 0,01$ para todos los materiales a la excepción de 9NiF.

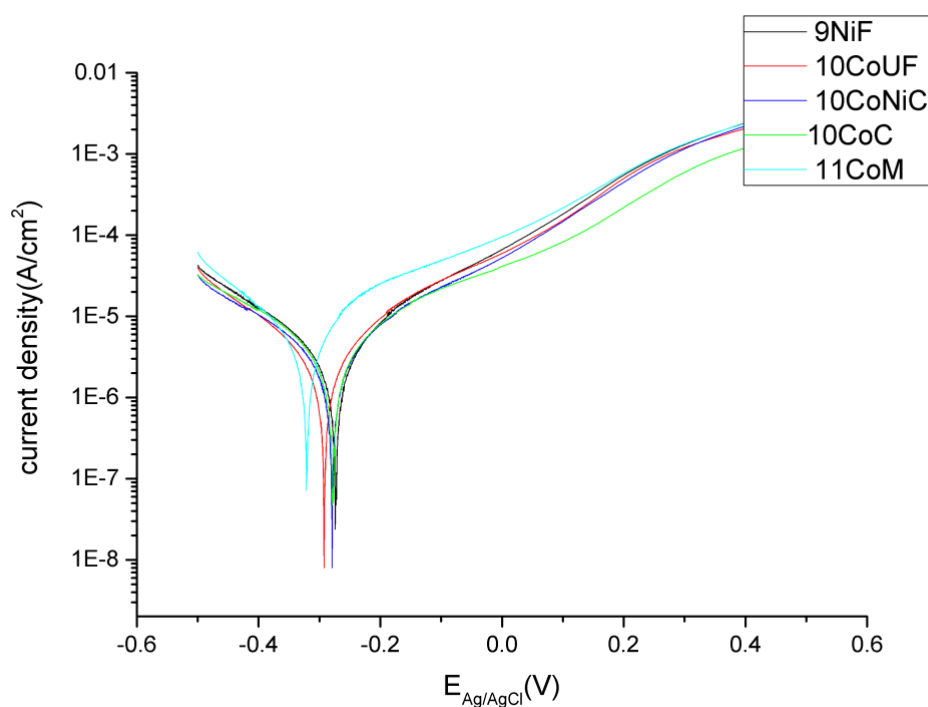


Figura 41. Resultados de los ensayos electroquímicos con el medio NaOH.

Tabla 6. Valores característicos para el medio NaOH.

Medio	Muestra	E _{corr}	i _{corr}	i _c	i _{pp}
NaOH	9NiF	-0,274	1,199E-06	?	-
	10CoUF	-0,292	1,186E-06	?	-
	10CoNiC	-0,279	1,015E-06	?	-
	10CoC	-0,278	1,116E-06	?	-
	11CoM	-0,322	4,4167E-06	?	-

En el caso de un medio básico, el comportamiento de los materiales es más parecido con un valor aproximado de i_{corr} y de E_{corr} respectivamente de $1E-6$ A/cm² y -0,3 V. Al contrario de los dos precedentes medios, ningún cojinete aparece en la parte anódica.

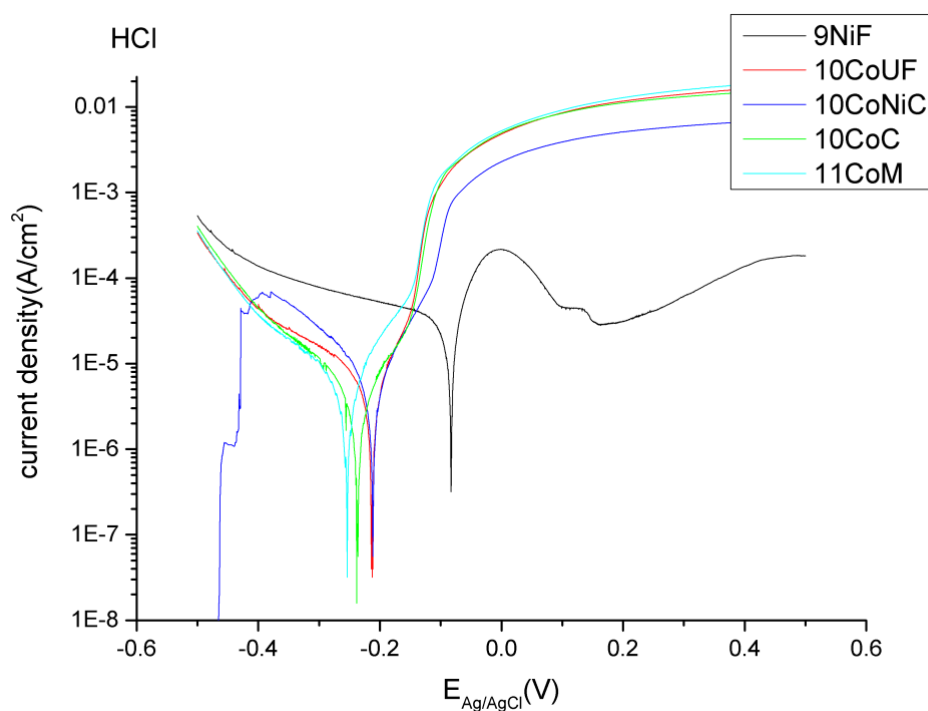


Figura 42. Resultados de los ensayos electroquímicos con el medio HCl.

Tabla 7. Valores característicos para el medio HCl.

Medio	Muestra	E _{corr}	i _{corr}	i _c	i _{pp}
HCl	9NiF	-0,0838	1,54E-05	2,11E-04	-
	10CoUF	-0,213	1,05E-06	0,0019	-
	10CoNiC	-0,212	1,30E-06	8,92E-04	-
	10CoC	-0,237	9,27E-07	0,0019	-
	11CoM	-0,254	1,03E-06	1,90E-03	-

En el medio HCl, los materiales reaccionan todos de la misma manera a la excepción del 9NiF. En efecto, la velocidad de corrosión de este material es, al contrario de los otros medios, más importante que la de los otros materiales. Este material parece tener también una parte pseudopasiva pero que no se establece. Sin embargo, queda mucho más noble que los otros materiales.

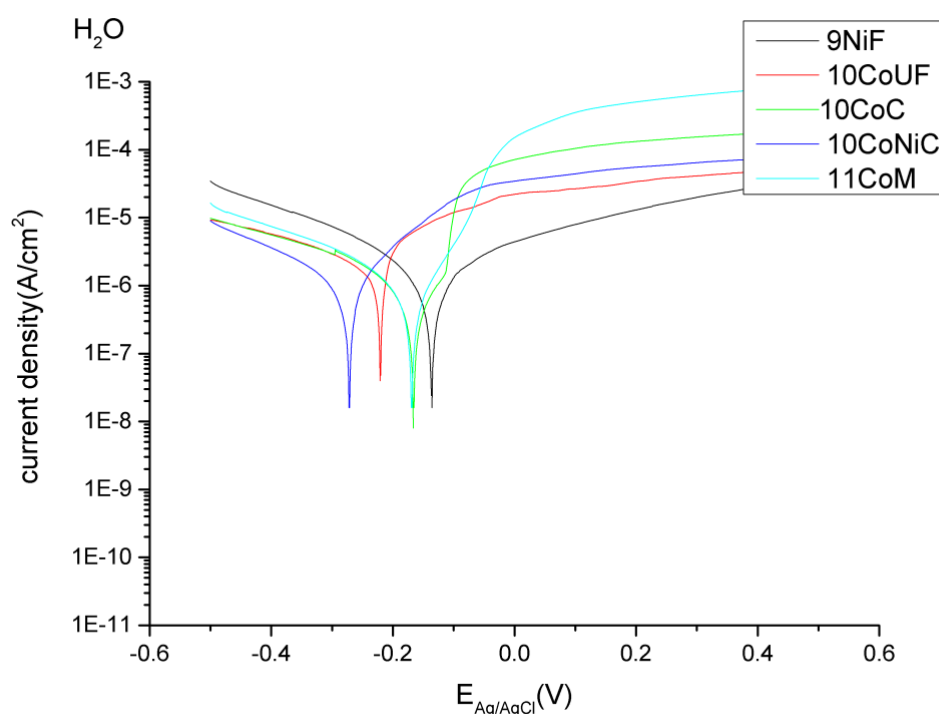


Figura 43. Resultados de los ensayos electroquímicos con en el agua desionizada.

Tabla 8. Valores característicos para en el agua de desionizada.

Medio	Muestra	E _{corr}	i _{corr}	i _c	i _{pp}
Agua desionizada	9NiF	-0,136	2,30E-07	-	-
	10CoUF	-0,220	4,91E-07	2,00E-05	-
	10CoNiC	-0,272	2,14E-07	2,98E-05	-
	10CoC	-0,166	8,48E-08	4,75E-05	-
	11CoM	-0,170	1,066E-07	3,19E-04	-

En el agua desionizada, el valor de i_{corr} está parecido para cada calidad. Se explica por el hecho de que tiene un valor muy bajo (alrededor de $10^{-7}/\text{cm}^2$). Se observa que el comportamiento de las curvas anódicas cambia en función del material. En efecto, la velocidad de corrosión crece rápidamente para el 10CoC y el 11CoM hasta estabilizarse respectivamente alrededor de 10^{-4} A/cm^2 y 10^{-3} A/cm^2 . La velocidad de corrosión para el 9NiF aumenta de manera muy lenta hasta alcanzar las curvas del 10CoUF y 10CoNiC, pero no parece estabilizarse. A propósito de E_{corr} , el 9NiF queda el material más noble en este medio.

4.3.2. 4.3.2. En función de las calidades.

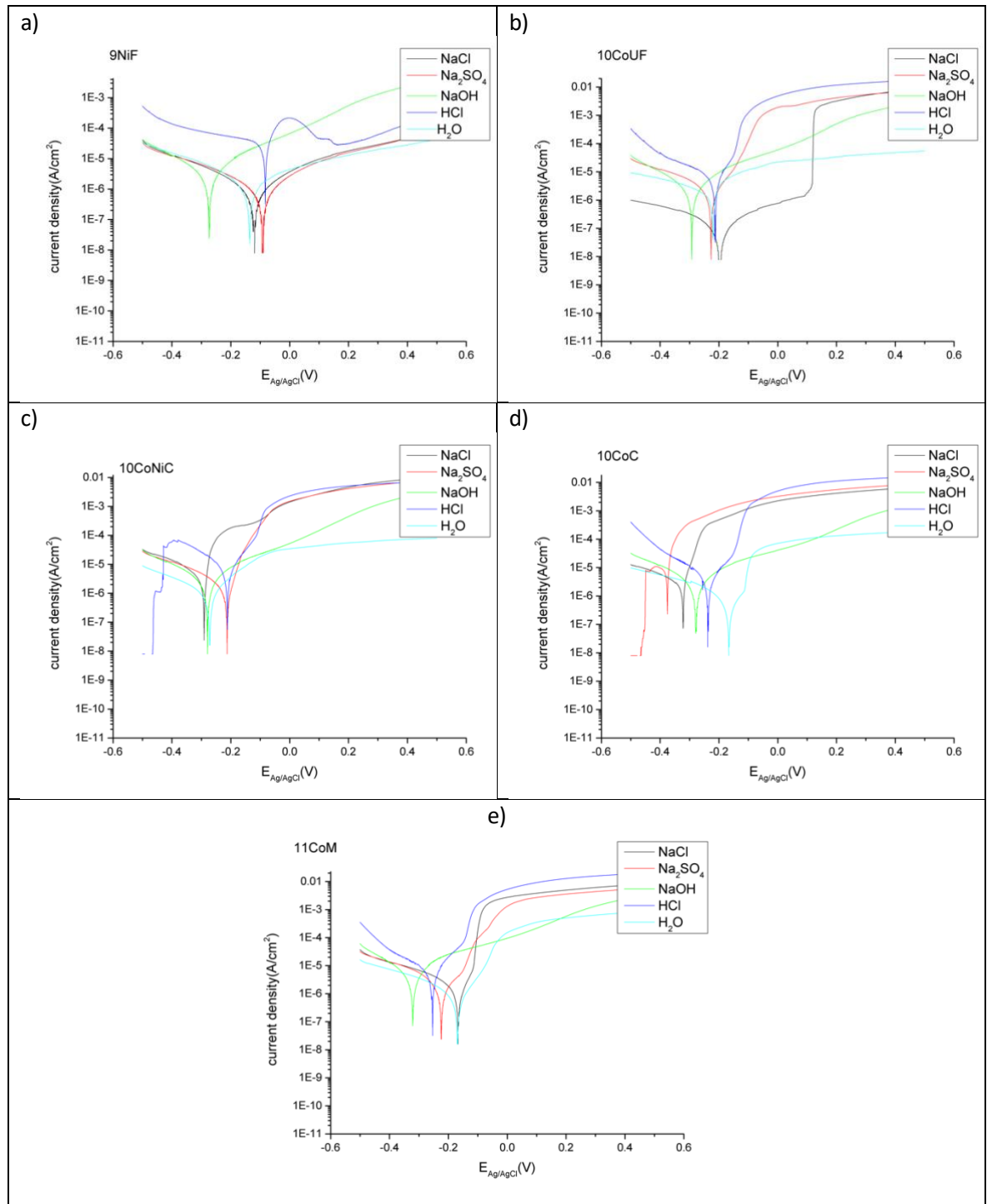


Figura 44. Resultados de los ensayos electroquímicos en función de las calidades. a) 9NiF; b) 10CoUF; c) 10CoNiC; d) 10CoC; e) 11CoM.

Los gráficos de la figura 44 ponen de manifiesto el hecho de que calidades son las menos afectadas por el agua de mar. Si comparamos este resultado a los otros medios neutros (NaCl, Na₂SO₄), los valores densidad de corrosión para cada calidad son más altos. Este pone de relieve que en presencia de iones

la velocidad de corrosión de las calidades aumenta. El medio que afecta más las calidades es el medio ácido. Si se mira el gráfico del 9NiF, se puede ver que los medios salinos no afectan más el material que el agua desionizada. Además, el material es más noble en estos medios. El medio básico, a partir de un valor de potencial de 0,01 V, afecta más el material que el medio ácido.

4.4. Ensayos de flexión cuatro puntos

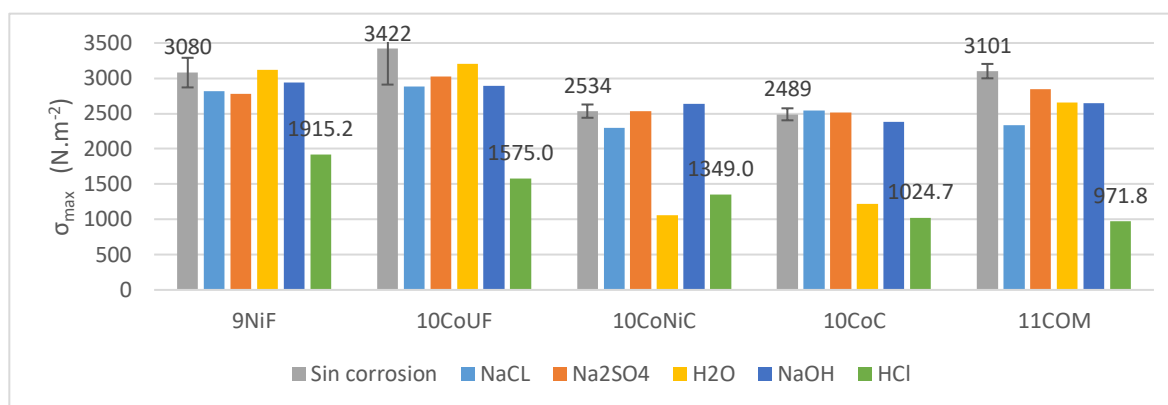


Figura 45. Comparación del valor de tensión crítica ($N.m^{-2}$) en flexión cuatro puntos sin corrosión y después 240 horas en los diferentes medios corrosivos.

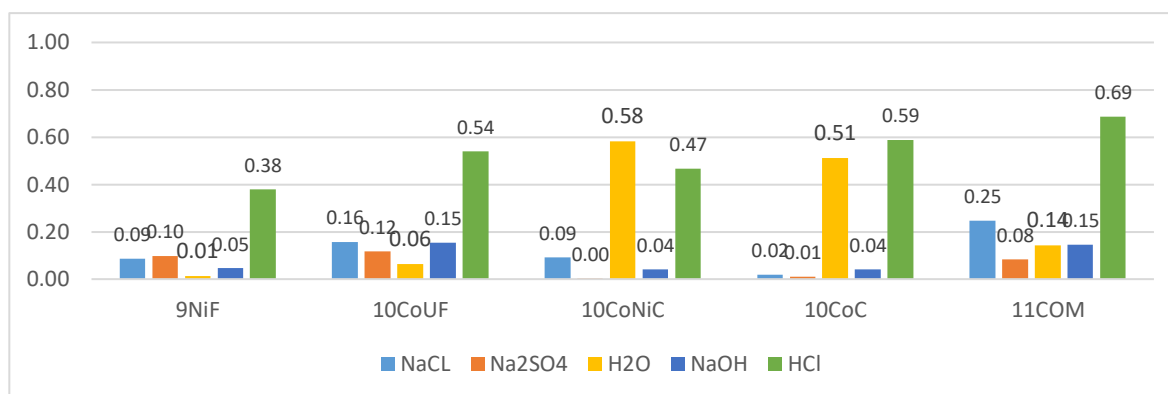


Figura 46. Disminución normalizada de la resistencia de flexión en función del medio.

En primer lugar, se puede ver que los diferentes carburos cementados reaccionan más o menos igualmente a las soluciones. Eso se puede decir solo si se acepta que los resultados para las muestras 10CoNiC y 10CoC corroídas por la solución de agua desionizada son debidos a un defecto presente en el material y no representan correctamente la realidad. Como los experimentos de inmersión han mostrado, el efecto de la corrosión es mucho más importante en el medio HCl que en los otros medios. Entonces, parece lógico que haya una disminución significativa de la resistencia (entre 1/3 y 2/3).

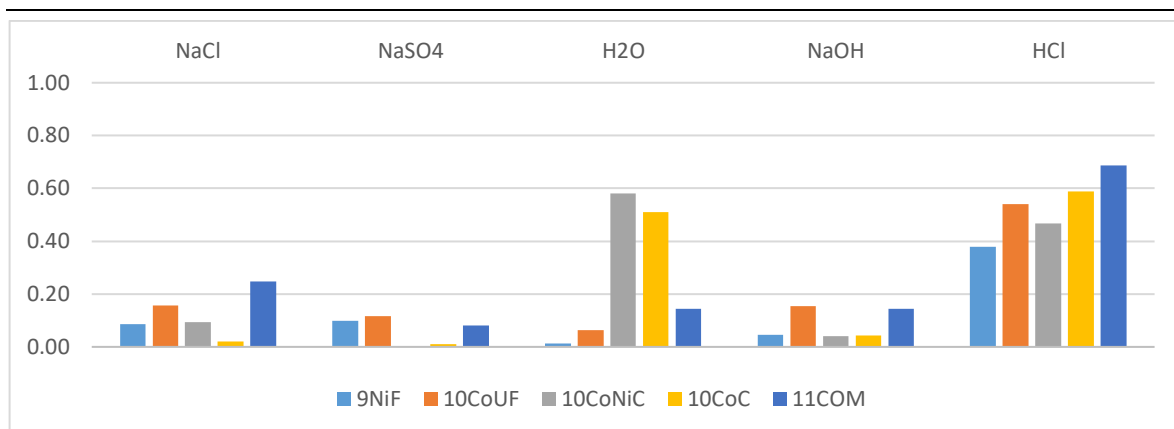


Figura 47. Disminución normalizada de la resistencia de flexión en función de la calidad.

El gráfico anterior pone de relieve la disminución de resistencia en el medio HCl en comparación con los otros medios. Para el medio HCl se puede ver que los dos menos afectados por la corrosión son los dos que tienen una porción de níquel en la composición del ligante (9NiF y 10 CoNiC). Entonces esto quisiera decir que el níquel permite mantener las propiedades mecánicas mejor que un ligante compuesto solamente de cobalto.

A propósito del tamaño de grano, se puede ver una tendencia. En efecto, si se compara el 10CoUF y 10CoC, donde solo el tamaño cambia, se ve que la pérdida de resistencia a la flexión es más importante para el que tiene granos ultra finos que para el que tiene granos gruesos. Si se pone este resultado en relación con los ensayos de inmersión, que muestran que el 10CoC se ve más afectado por la corrosión, se puede concluir que quizá el fenómeno de corrosión no es el mismo con los granos ultra finos que con los granos largos. De hecho, el 10CoUF sufriría de una corrosión por picadura, que es una corrosión localizada y que disminuye más las propiedades mecánicas, mientras que el 10CoC tendría una corrosión más homogénea.

Por otra parte, en cuanto al ligante y su proporción de cobalto, el 10CoC y el 11CoM muestran que cuanto más ligante hay, más importante es la pérdida mecánica. Además, si se compara el 10CoNiC con el 10CoC, donde la diferencia entre los dos proviene de la composición del ligante, se llega a la conclusión de que el níquel sufre menos corrosión que el Co, por lo que parece ser una buena alternativa al Co para las herramientas utilizadas en medios corrosivos.

Es necesario tener cuidado con estos resultados. En efecto, como cada condición solo ha estado probado una vez, no se puede asegurar lo que parece mostrar este experimento.

4.5. Superficie de fractura

La superficie de fractura de cada muestra ha estado analizada. Para cada una, cuando fue posible, es decir cuando la superficie era buena y no había rayas, por lo menos cinco fotos con diferentes aumentos (x20; x100; x300; x1000; x3000) han estado tomadas con el SEM. Estas permiten comprender más el origen de la fractura. Las muestras que fueron observadas son las siguientes:

Tabla 9. Recapitulación de las muestras analizadas con el SEM.

	9NiF	10CoUF	10CoNiC	10CoC	11CoM
NaCl			×		×
NaSO ₄	×			×	×
H ₂ O			×	×	×
NaOH	×	×		×	
HCl	×	±	×	×	×

4.5.1. Consecuencia del tamaño de grano

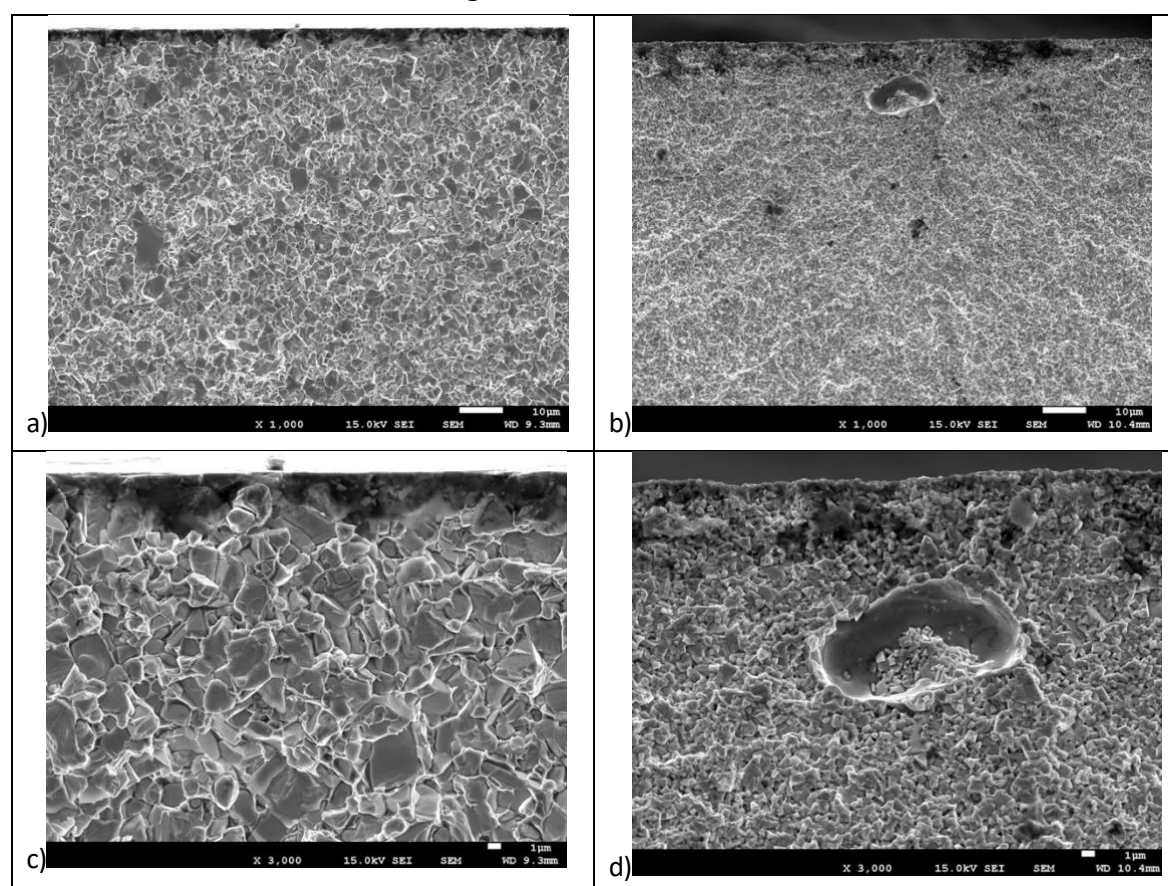


Figura 48. Imágenes al SEM de la superficie de fractura. a) 10CoUF NaOH aumento 1000; b) 10CoC NaOH aumento 1000; c) 10CoUF NaOH aumento 3000; d) 10CoC NaOH aumento 3000.

En el medio básico NaOH, se puede ver la deferencia de comportamiento entre un material con granos ultra finos y con granos gruesos (respectivamente 10CoUF y 10CoC). Para el primero, hay picaduras visibles mientras que se ve una capa uniforme para el segundo. El material con granos gruesos está más corroído (la pérdida de ligante es más importante) por el medio que el que tiene granos finos. Sin embargo, la corrosión es más profunda en el que tiene granos ultra finos. Este resultado puede explicar porque la pérdida de resistencia de flexión es más importante en este último caso, a pesar de que la corrosión sea bastante débil. Si se mira con el aumento x3000, se ven zonas donde la corrosión llega a 8µm de profundidad cuando la capa del que contiene granos gruesos no excede 2µm. Sin embargo, en las fotos del 10CoUF, hay un defecto (poro) que puede ser responsable también de la pérdida de resistencia mecánica. Sería interesante hacer estos ensayos de nuevo para estar seguro de que la perdida de las propiedades mecánicas es la consecuencia del tamaño de grano.

4.5.2. Comparación con el medio ácido (HCl) y el medio salino (NaCl)

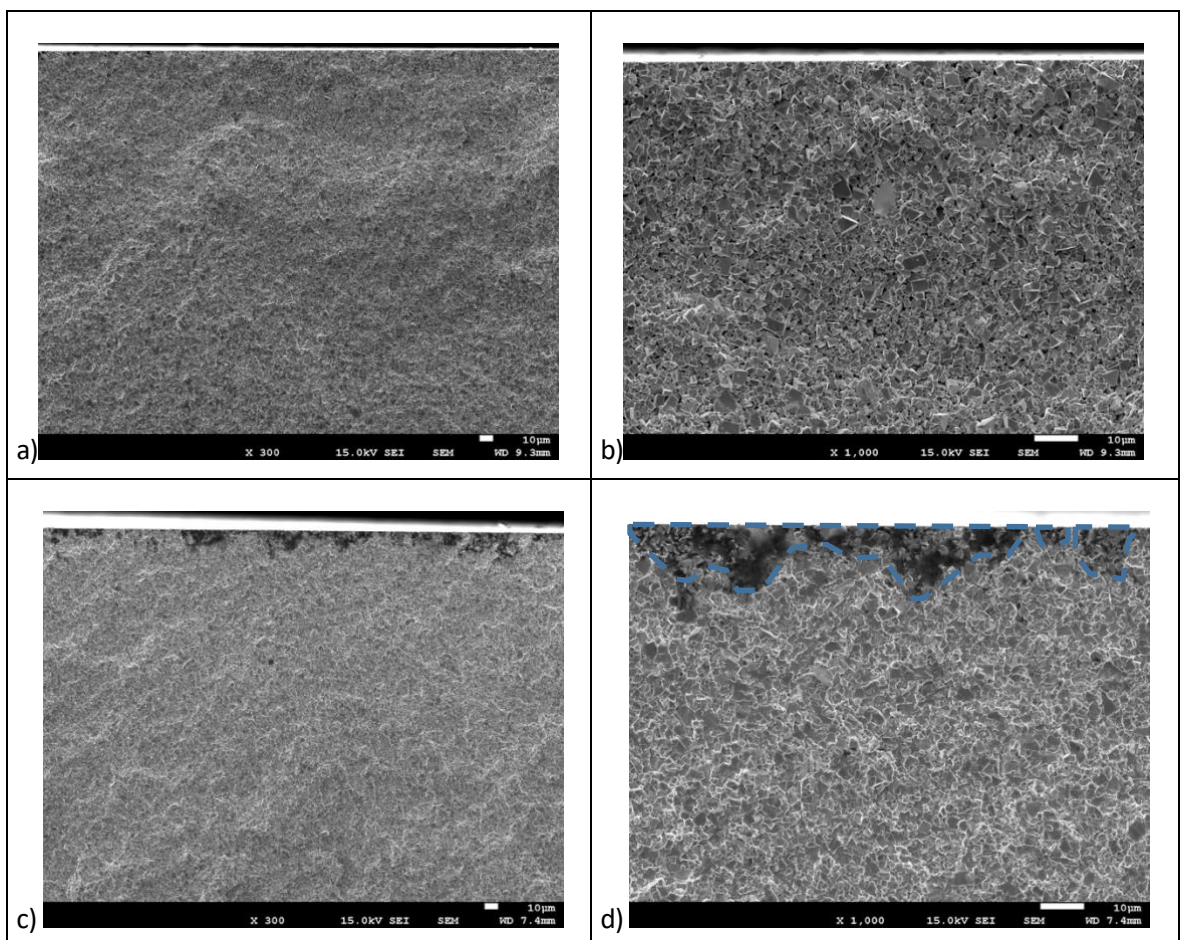


Figura 49. Imágenes SEM de la sección de fractura del material 11CoM, después un test de flexibilidad 4puntos. a) medio HCl, aumento de 300; b) medio HCl, aumento de 1000; c) medio NaCl, aumento de 300; d) medio NaCl, aumento de 1000.

Las imágenes del SEM han mostrado que en medio ácido la corrosión está generalizada para cada calidad. La figura 49 muestra esta capa de corrosión uniforme en la superficie del material. Al contrario,

en medio salino (NaCl), los iones de cloro (Cl^-) han provocado una corrosión en forma de picaduras poco profundas.

4.5.3. La contribución del níquel en el ligante.

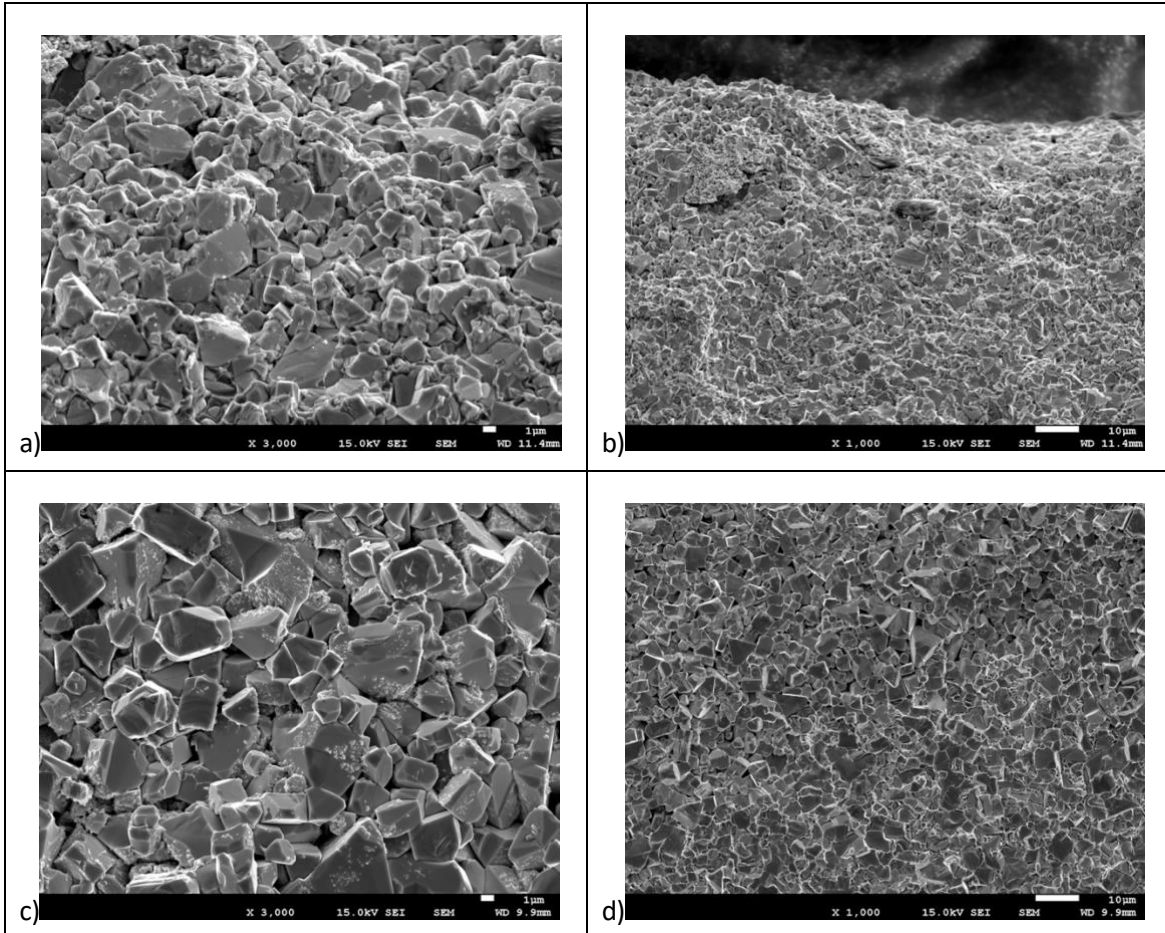


Figura 50. Imágenes al SEM de la superficie de fractura. a) 10CoNiC HCl aumento 3000; b) 10CoNiC HCl aumento 1000; c) 10CoC HCl aumento 3000; d) 10CoC HCl aumento 1000.

La corrosión con el medio HCl es muy importante para cada material y aparece de forma uniforme. En las fotos de la figura 50 con aumento x1000 del 10CoNiC y del 10CoC, no se ve el ligante. Cuando se aumenta hasta x3000, aparecen polvos sobre los carburos cementados que podrían ser óxidos. Sería la consecuencia de una reacción entre los iones Cl^- y el ligante. Sin embargo, en la imagen del 10CoNiC aún se ve parte del ligante. Esta observación confirma que el níquel tiene una mejor resistencia a la corrosión en medio ácido. Este resultado está en adecuación con las hipótesis expresadas en el capítulo sobre los ensayos de flexión. [12]

4.5.4. Defectos

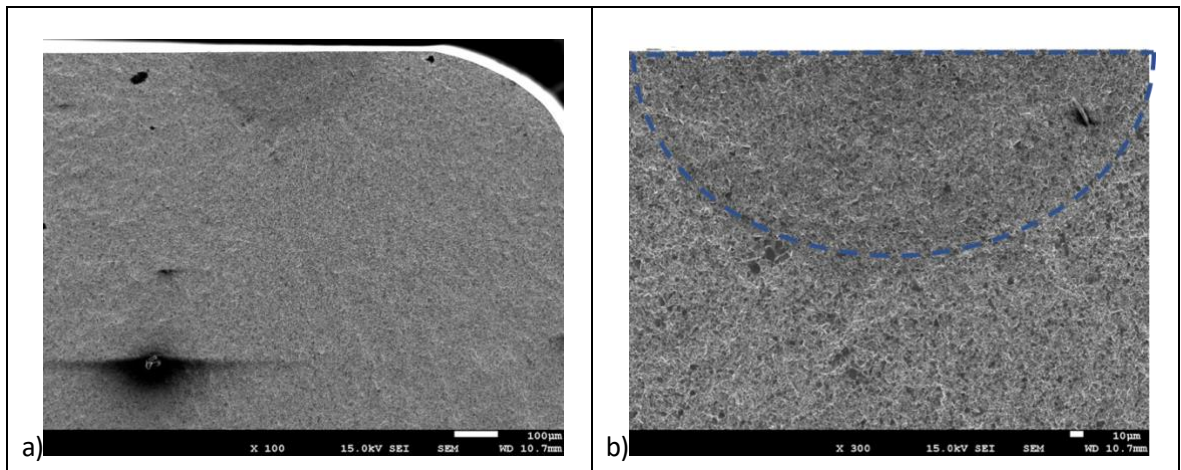


Figura 51. Imágenes al SEM de la superficie de fractura. a) 10CoNiC H₂O aumento 300; b) 10CoNiC H₂O aumento 100.

En la figura 51, se puede ver en la superficie de fractura del 10CoUF sumergido en el agua desionizada, un defecto. En efecto, aparece como una zona sin ligante y muy profunda. En la imagen a), aparecen líneas de fractura que parten de esta zona lo que significa que el origen de la fractura viene de aquí. Este defecto podría explicar la disminución fuerte de la resistencia a la flexión que se ha notado en los ensayos de flexión, por esta calidad.

4.5.5. El porcentaje de ligante

En este estudio, no es tan fácil confirmar el impacto del aumento del porcentaje de ligante con las imágenes de SEM. La comparación entre los materiales 10CoC y 11CoM en los medios H₂O, Na₂SO₄, HCl no es fácil porque la diferencia no se ve clara. Además, como el tamaño de granos cambia tampoco se puede saber de dónde viene la diferencia.

4.6. Ensayos de contacto

Los ensayos han sido realizados en el medio NaCl. La tabla siguiente agrupa los resultados de los diferentes materiales con una carga de 4000N. Se puede ver que las marcas son muy claras y que no aparece ninguna grieta. Los puntos negros vienen de la corrosión (picaduras). Con las otras cargas probadas, los resultados son los mismos. Entonces, podemos decir que las cargas utilizadas son demasiado bajas para observar un cambio, como fracturas. A fin de mejorar este experimento, sería interesante hacerlo con cargas más importantes o tal vez con varios ciclos para ver el comportamiento a la fatiga de cada material corroído.

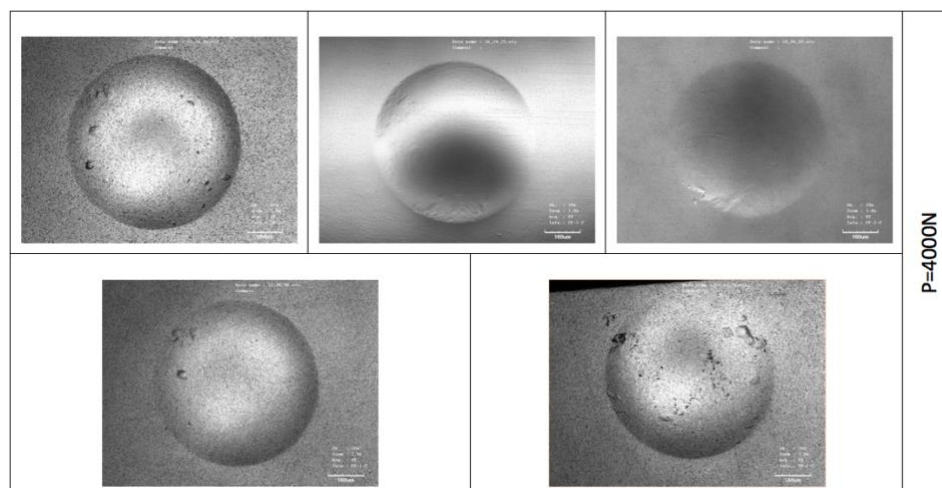


Figura 52. Imágenes con el confocal de la indentación con una carga de 4000N. a) 9NiF b) 10CoUF c) 10CoC d) 11CoM e) 10CoNiC.

Con el material 10CoUF, se ha tomado una imagen de la sección para una carga de 5000 N. Aparece una grieta de 50 μ m. Se puede pues decir que la carga monotónica crítica debe estar cerca de 5000N para este material. Entonces, estaría bien aumentar la carga hasta 5500- 6000N.

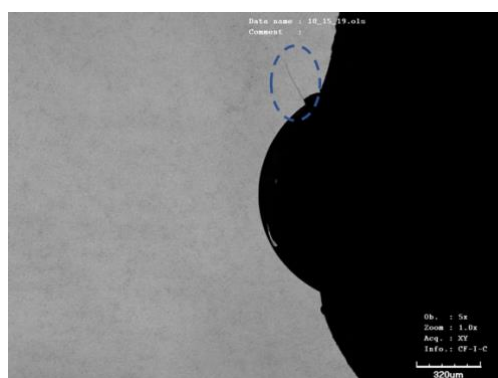


Figura 53. Imagen de la marca de indentación por el 10CoUF en el medio NaCl (sección).

5. Conclusión

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento a corrosión de carburos cementados con dos tipos de ligante y distintos tamaños de los carburos. Los resultados más importantes que se pueden destacar son:

- La velocidad de corrosión es menor en medio básico y no existen diferencias significativas entre los diferentes carburos cementados estudiados.
- En medio ácido se obtienen las velocidades de corrosión más elevadas, siendo más relevante para los carburos cementados con cobalto como ligante. En este caso, el tamaño de grano no juega un papel importante.
- Los parámetros electroquímicos obtenidos mediante ensayos de polarización anódica ponen de manifiesto que:
 - En medio básico, las diferentes calidades estudiadas muestran un comportamiento similar.
 - En medio ácido y neutro, el carburo cementado con níquel presenta un E_{corr} más noble.
 - En agua desionizada (medio neutro), los valores de densidad de corriente de corrosión son, como mínimo un orden de magnitud, menores que en presencia de iones (NaCl, Na_2SO_4).
- El daño inducido por corrosión provoca una fuerte pérdida de resistencia en todas las calidades de carburos cementados que previamente han sido expuestas a un medio ácido.
- La calidad de carburo cementado con tamaño de grano ultrafino, 10CoUF, es la que presenta una mayor pérdida de resistencia en medio neutro y alcalino.
- Las observaciones realizadas mediante microscopia electrónica de barrido en las superficies de fracturas de las muestras ensayadas a flexión ponen de relieve que:
 - En medio ácido la corrosión está generalizada en toda la superficie mientras que los iones cloruro (NaCl 0,1M) provocan una corrosión más localizada sin llegar a formar picaduras tan profundas.
 - Para los carburos cementados con tamaño de grano grueso, la corrosión es uniforme ($1,5\mu m - 2\mu m$). En cambio, para las calidades con grano ultrafino, se forman picaduras (aproximadamente $8\mu m$) distribuidas de forma heterogénea en la superficie. Este fenómeno es más evidente para los medios neutros y alcalinos.
- Los defectos introducidos por corrosión no provocan la formación de grietas en los huecos obtenidos después de los ensayos monotónicos de contacto. Esto es así para todas las calidades de carburo cementado en los distintos medios estudiados.

6. Presupuesto del proyecto

En este proyecto un análisis económico ha estado realizado a fin de ver el coste de un tal trabajo. Los costes han estado divididos en tres partes: el material, las máquinas y el personal. Para obtener una vista global, una tabla recapitulativa ha estado realizada.

Tabla 10. Coste de utilización de instrumental en el proyecto.

Material	Cantidad	Precio unitario (€/h)	Coste(€)
Discos de pulir	2	100	200
Discos de esmerilar	2	200	400
Lubricante	1L	40€/L	40
Pasta de diamante	1L	300€/L	300
Reactivos	8	50	400
Recipiente de inmersión	2	40	80
Baquelita DuroFast	0,5kg	200€/kg	100
Subtotal			2160

Tabla 11. Coste de personal involucrado en el proyecto.

Instrumento	Cantidad	Precio unidad (€/h)	Coste (€)
Máquina de pulir	50	10	500
Microscopio confocal	5	40	200
INSTROM Flexión	4	25	100
Potenciostato	55	65	3575
SEM	5	150	750
	1200	0,15	180

INSTROM fatiga	4	25	100
Subtotal			5405

Tabla 12. Coste de personal involucrado en el proyecto.

Personal	Cantidad (h)	Precio hora (€/h)	Coste (€)
Técnico de laboratorio	50	20	1000
Ingeniero Junior	800	12	9600
Otros (ayuda puntual)	5	50	250
Directora de proyecto	25	50	1250
Subtotal (€)			12100

Tabla 13. Coste total del proyecto.

Concepto	Coste (€)
Material	2160
Instrumental	5405
Personal	12100
Total	19665

7. Bibliografía

- [1] D. Coureaux Mustelier, «Comportamiento mecánico de carburos cementados WC-Co: Influencia de la microestructura en la resistencia a la fractura, la sensibilidad a la fatiga y la tolerancia al daño inducido bajo sollicitaciones de contacto.,» 2012.
- [2] Upadhyaya et G. S., *Cemented tungsten carbides*, 1998.
- [3] Sandvik, «Présentation des carbures à liant métallique».
- [4] A. Rajabi, M. Ghazali et A. Daud, «Chemical composition, microstructure and sintering temperature modifications on mechanical properties of TiC-based cermet – A review».
- [5] N. Lin, Y. He, C. Wu, S. Liu, X. Xiao et J. Yao, «Influence of TiC additions on the corrosion behaviour of WC–Co hardmetals in alkaline solution,» 23 May 2014.
- [6] E. Pauty, *Les carbures cémentés WC-Co*, 3e éd éd., Meudon, 2011.
- [7] S. Ndlovu, «The Wear Properties of Tungsten Carbide-Cobalt Hardmetals from the Nanoscale up to the Macroscopic Scale,» 2009.
- [8] 2016. [En ligne]. Available: <http://www.allaboutcementedcarbide.com/>.
- [9] N. Alves Nery Balbino, E. Otoni Correa, L. de Carvalho Valeriano et A. A. Daniel, «Microstructure and mechanical properties of 90WC-8Ni-2Mo2C cemented carbide developed by conventional powder metallurgy,» pp. 49-53, 21 June 2017.
- [10] V. Pugsley et S. H.-G., «Corrosion fatigue of cemented carbide cutting tool materials,» *Materials Science and Engineering*, pp. 87-95, 26 aout 2003.
- [11] C. Machio, D. Konadu, J. Potgieter, S. Potgieter-Vermaak et J. Van der Merve, «Corrosion of WC-VC-Co Hardmetal in Neutral Chloride Contening Media,» 20 Decembre 2012.
- [12] S. Kai-hua, Z. Ke-chao, L. Zhi-you, Xiu-qi, Z. Shang-zhi et X. M. Zhao-yu, «Effect of adding method of Cr on microstructure and properties of WC–9Ni–2Cr cemented carbides,» *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, pp. 1-6, 2013.

- [13] B. Bozzini, B. Busson, G. Pietro De Gaudenzi, C. Humbert, C. Mele, S. Tedeschi et A. Tadjeddine, «Corrosion of cemented carbide grades in petrochemical slurries. Part I - Electrochemical adsorption of CN⁻, SCN⁻ and MBT: A study based on in situ SFG,» 24 June 2016.
- [14] N. Sacks, «The wear and corrosive-wear response of tungsten carbide-cobalt hardmetals under woodcutting and three body abrasion conditions».
- [15] «Comportamiento tribomecánico de sistemas sustrato - recubrimiento duros».
- [16] D. Renaux, *Cours de Corrosion*, EEIGM (École Européenne d'Ingénieur en Génie des Matériaux), 2016.
- [17] J. Tarragó, G. Fargas, L. Isern, S. Dorvlo, E. Tarres, C. Müller, E. Jiménez-Piqué et L. Llanes, «Microstructural influence on tolerance to corrosion -induced damage in hardmetals,» *Material and design*, 25 August 2016.
- [18] C. Barbatti, F. Sket, J. Garcia et P. A., «Influence of binder metal and surface treatment on the corrosion resistance of (W,Ti)C-based hardmetals,» 3 July 2006.
- [19] M. A. y. L. L. Y. Torres, «COMPORTAMIENTO A FATIGA DE CARBUROS CEMENTADOS WC-CO: INFLUENCIA DEL MODO DE SOLICITACIÓN Y DE LA MICROESTRUCTURA,» *ANALES DE MECÁNICA DE LA FRACTURA*, vol. 20, 2003.
- [20] L. Zhang, Y. Chen, Q.-l. Wan, Z. T. Liu, Ji-fei et W. Tian, «Electrochemical corrosion behaviors of straight WC-Co alloys: Exclusive variation in grain sizes and aggressive media,» *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, pp. 70-77, 2016.
- [21] A. Human, B. Roebuck et H. Exner, «Electrochemical polarisation and corrosion behaviour of cobalt and Co(W,C) alloys in 1 N sulphuric acid,» *ELSEVIER*, 16 Juin 1997.
- [22] S. Sutthiruangwong et G. Mori, «Corrosion properties of Co-based cemented carbides in acidic solutions,» *ELSEVIER*, pp. 136-144, 28 January 2003.
- [23] E. Wentzel et C. Allen, « Erosion-corrosion resistance of tungsten carbides hard metals with different binder compositions,» *Wear*, Vols. 1 sur 2181-183, pp. 63-69, 18 august 1994.
- [24] A. Gant, M. Gee et A. May, « The evaluation of tribo-corrosion synergy for WC-Co hardmetals in low stress abrasion,» 2004.

- [25] M. Thakare, J. Wharton, R. Wood et C. Menger, « Exposure effects of alkaline drilling fluid on the microscale abrasion–corrosion of WC-based hardmetals,» 23 May 2007.
- [26] V. Pugsley, G. Korn, S. Luyckx, H.-G. Sockel, H. W., W. M., F. H. et S. R., «The influence of a corrosive wood-cutting environment on the mechanical properties of hardmetal tools,» *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 7 Septembre 2001.

